



Tiago Marques Brehm

Licenciado em Engenharia de Materiais

Reologia de Materiais Compósitos

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia de Materiais

Orientadora: Professora Doutora Maria Teresa Varanda Cidade,
Professora Auxiliar com Agregação, Faculdade de Ciências e Tecnologia
da Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente:	Prof. Doutor João Paulo Borges
Arguente:	Prof. Doutor Pedro Manuel Alves Patrício da Silva
Vogal:	Prof. Doutora Maria Teresa Varanda Cidade



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Abril, 2014

“The difference between the possible and the impossible lies in a person’s determination.”

Tommy Lasorda

Reologia de Materiais Compósitos

© Copyright Tiago Marques Brehm, 2014

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor. Esta dissertação foi escrita segundo o antigo acordo ortográfico.

Agradecimentos

Quero começar por agradecer à minha orientadora Prof^a Teresa Cidade pela oportunidade que me deu em trabalhar consigo, bem como todos os conselhos dados ao longo deste último ano e a sua disponibilidade.

Gostaria também de agradecer a todos os membros do Laboratório de Polímeros, pois apesar de ter passado pouco tempo no laboratório mostraram-se sempre disponíveis para ajudar com qualquer dúvida. Quero agradecer especialmente à Sumita pela síntese das nanoestruturas PANI/VO₂, mas acima de tudo pela sua amizade, thank you!

Quero igualmente agradecer a todos os Professores com os quais tive possibilidade de me cruzar. Neste caso particular gostaria de agradecer ao Prof. João Paulo Borges pela excelente coordenação de todo o curso, ao Prof. Guilherme Lavareda pela forma exemplar de leccionar as aulas e ao Prof. João Pedro Veiga pela alegria que transmite aos alunos.

Durante este ciclo académico cruzei-me com vários colegas aos quais eu agradeço: Rio, Catarina L., Inês, Vanessa, “Homem do Saco”, Joana F., Salomé, Fonseca, Fernando, Joana D., Odívelas, Catarina B., Micaela, Anselmo, Joana L., Xana (15/05/2013). Quero também agradecer à Lídia pela sua amizade ao longo deste percurso académico. Quero deixar um especial agradecimento aos meus colegas e amigos Daniela, Filipe e Rúben pela amizade e pelos diversos momentos passados em conjunto.

Aos meus amigos de infância, por todos os momentos partilhados durante estes anos todos, Jan, Udo e João.

À minha família toda: tios, tias, primos e primas, por todos os momentos passados juntos.

Um especial agradecimento à minha namorada, mas acima de tudo amiga, que sempre me apoiou nos bons e nos maus momentos deste percurso (também é obrigação tua!).

Quero deixar um grandessíssimo obrigado aos meus avós: Ao meu falecido Avô Marques que não teve oportunidade de me acompanhar neste percurso académico. À minha Avó, *Oma* por todo o seu carinho, e ao meu “companheiro” *Opa* pelos seus conselhos, e também pelos momentos inesquecíveis passados em conjunto.

À minha irmã pelas discussões/guerras das quais eu saí sempre a ganhar, mas acima de tudo pela amizade e pelos momentos de alegria que passámos juntos, “If the sky comes falling down, for you, there’s nothing in this world I wouldn’t do”.

Ao meu Pai e à minha Mãe por todo o seu acompanhamento ao longo destes anos de vida, pela vida que me proporcionaram, pela pessoa que sou hoje, muito obrigado!

Tiago Brehm, Abril 2014

Resumo

A electrorreologia é o estudo das propriedades reológicas dos materiais na presença de um campo eléctrico. Os materiais que em escoamento reagem ao campo eléctrico são chamados de fluidos electrorreológicos, podendo ser constituídos por partículas polarizáveis suspensas num líquido não condutor ou por moléculas que se orientam com o campo eléctrico, como é o caso dos cristais líquidos. Esta dissertação teve como objectivo a caracterização electrorreológica destes fluidos, onde se aborda o efeito do campo eléctrico (e também da taxa de corte) em diferentes suspensões, nomeadamente 4,4'-pentilcianobifenil, 5CB, encapsulado em álcool polivinílico, PVA, e nanoestruturas de polianilina (PANI)/óxido de vanádio (VO_2), ambos dispersos em óleo de silicone.

Respeitante às suspensões de 5CB/PVA em óleo de silicone estudou-se ainda o efeito da concentração da fase dispersa, bem como o efeito de diferentes viscosidades de óleo de silicone. Observou-se que a concentração da fase dispersa influencia os resultados, ao contrário da viscosidade do óleo de silicone.

Relativamente às nanoestruturas de PANI/ VO_2 estudou-se ainda a influência da morfologia da fase dispersa. Observou-se ainda o comportamento, a nível microscópico, destas nanoestruturas na presença de um campo eléctrico externo, tendo-se verificado a formação parcial de estruturas colunares.

Abstract

The electrorheology studies the rheological properties of the materials in the presence of an electric field. These materials are electrorheological fluids, that consist of polarizable particles dispersed in a non-conducting medium or of molecules that orient with the electric field, like liquid crystals. This Master Thesis addresses the electrorheological characterization of these fluids, where the effect of the electric field (and shear rate) in different suspensions is going to be studied, namely 4,4'-pentyl-cyanobiphenyl, 5CB, encapsulated in polyvinyl alcohol, PVA and nanostructures of polyaniline (PANI)/vanadium oxide (VO_2), both dispersed in silicone oil.

Regarding the suspensions of 5CB/PVA in silicone oil, it was intended to evaluate the effect of the concentration of the dispersed phase, as well as the influence of different silicone oil viscosities. It was possible to conclude that the concentration of the dispersed phase has a great influence on the results, whereas the opposite happened for the silicone oil viscosity.

For the nanostructures of PANI/ VO_2 it was intended to evaluate the influence of the dispersed phase morphology. It was also possible to observe the behaviour of the nanostructures in a microscopic level upon the application of an electric field. A partial formation of columnar structures was observed.

Motivação e Objectivos

A reologia é uma ciência extremamente importante nas mais variadas áreas/indústrias, tais como alimentar, saúde, tintas, colas, polímeros etc. A reometria é a parte experimental da qual podemos determinar as propriedades reológicas dos materiais. Ou seja, esta técnica de caracterização é bastante interessante, pois permite determinar as propriedades de materiais de áreas completamente distintas. A electrorreologia é um dos estudos que se pode realizar com esta técnica, bastando para tal aplicar um campo eléctrico externo à amostra em estudo. Os materiais que respondem a este tipo de estímulos externos são também designados de materiais inteligentes, uma vez que a partir do momento em que a estimulação externa termina, estes retornam ao seu estado inicial, ou seja, possuem um efeito de memória. Tais materiais, no caso concreto deste estudo, fluidos electrorreológicos, são constituídos por uma fase dispersa (polarizável) suspensa num líquido não condutor ou ainda por moléculas que se orientam com o campo eléctrico. A potencialidade destes materiais em aplicações na electroóptica, em sensores, e principalmente na indústria automóvel (amortecedores ou travões) torna-se evidente.

O principal objectivo desta dissertação é a caracterização electrorreológica de diferentes suspensões: 5CB encapsulado em PVA e PANI/VO₂, ambas dispersas em óleo de silicone. Em ambos os casos pretende-se avaliar a influência do campo eléctrico e da taxa de corte, pois estas são as principais forças responsáveis pelo aumento e diminuição da viscosidade.

No caso de 5CB/PVA pretende-se igualmente avaliar a influência da viscosidade da fase contínua (óleo de silicone), para isso utilizaram-se dois óleos de silicone de diferentes viscosidades, 50cSt e 100cSt. Para este sistema será avaliado qual o efeito de diferentes concentrações da fase dispersa na suspensão no efeito electrorreológico.

Para as nanoestruturas PANI/VO₂ pretende-se observar a formação de estruturas colunares recorrendo à utilização de um microscópio óptico. Em termos reológicos o principal objectivo consiste na avaliação da influência da morfologia destas nanoestruturas, neste caso concreto esferas e bastonetes, no efeito electrorreológico. Deseja-se igualmente observar o efeito do campo eléctrico na tensão de cedência das suspensões.

Palavras chave

- (Electro)reologia, Compósitos, PVA, 5CB, PANI, VO₂.

Índice

AGRADECIMENTOS	V
RESUMO.....	VII
ABSTRACT	IX
MOTIVAÇÃO E OBJECTIVOS	XI
PALAVRAS CHAVE	XIII
ÍNDICE.....	XV
LISTA DE FIGURAS.....	XVII
LISTA DE TABELAS	XIX
LISTA DE SIGLAS E ACRÓNIMOS	XXI
LISTA DE SÍMBOLOS	XXII
1 INTRODUÇÃO.....	- 1 -
1.1 REOLOGIA	- 1 -
1.1.1 Definição de “Reologia” e a sua importância	- 1 -
1.1.2 A Viscoelasticidade.....	- 1 -
1.1.3 Reómetro rotacional: Geometrias, Ensaio e Propriedades	- 3 -
1.1.3.1 Geometrias	- 3 -
1.1.3.2 Ensaio: Modo dinâmico e modo viscosimetria	- 4 -
1.1.3.3 Propriedades e Parâmetros: Modo dinâmico e modo viscosimétrico.....	- 5 -
1.1.4 Fluidos Newtonianos e Não-Newtonianos	- 7 -
1.1.5 Influência de parâmetros externos.....	- 9 -
1.1.6 Electrorreologia	- 9 -
1.1.7 Electrorreologia de cristais líquidos e suspensões	- 12 -
1.2 MATERIAIS	- 13 -
1.2.1 Materiais Compósitos	- 13 -
1.2.2 4-n-pentil-4'-cianobifenil (5CB)/Alcôol Polivinílico (PVA).....	- 14 -
1.2.3 Polianilina (PANI)/Óxido de vanádio (VO ₂)	- 15 -
2 CARACTERIZAÇÃO DE SUSPENSÕES DE 5CB/PVA	- 17 -
2.1 INTRODUÇÃO.....	- 17 -
2.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	- 17 -
2.3 DISCUSSÃO DE RESULTADOS.....	- 18 -
2.3.1 Efeito Electrorreológico.....	- 18 -
2.3.2 Influência do campo eléctrico e da viscosidade da fase contínua	- 21 -
2.4 CONCLUSÕES.....	- 25 -
3 CARACTERIZAÇÃO DE SUSPENSÕES DE PANI/VO₂.....	- 27 -
3.1 INTRODUÇÃO.....	- 27 -
3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	- 27 -
3.2.1 Microscópio Óptico	- 27 -
3.2.2 Electrorreologia	- 28 -
3.3 DISCUSSÃO DE RESULTADOS.....	- 29 -
3.3.1 Microscópio Óptico	- 29 -
3.3.2 Electrorreologia	- 30 -
3.3.2.1 Modo oscilatório.....	- 30 -
3.3.2.2 Modo viscosimétrico	- 33 -
3.3.2.3 Efeito do campo eléctrico	- 36 -
3.3.2.4 Tensão de cedência.....	- 37 -
3.4 CONCLUSÕES.....	- 38 -
4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	- 41 -
5 BIBLIOGRAFIA.....	- 43 -

Lista de Figuras

Figura 1.1: Reómetro rotacional Bohlin Gemini HR ^{NANO}	- 1 -
Figura 1.2: Comportamento viscoelástico da "Bouncing Putty" (pasta maluca) (adaptado de [2])	- 2 -
Figura 1.3: Geometrias a) C/P e b) P/P (adaptado de [5])	- 3 -
Figura 1.4: Modo de funcionamento em regime oscilatório (adaptado de [7])	- 4 -
Figura 1.5: Aplicação de deformação a um material (adaptado de [4])	- 4 -
Figura 1.6: Comportamento de um sólido elástico, líquido viscoso e um material viscoelástico numa medida em modo oscilatório (adaptado de [7])	- 5 -
Figura 1.7: Modo de funcionamento em modo estacionário: a) Geometria P/P e b) Prato móvel visto de cima (setas indicam a rotação do prato) (adaptado de [5])	- 5 -
Figura 1.8: Geometria P/P com um entreferro h , em que o prato móvel com uma área A é sujeito a uma força F e velocidade v (adaptado de [4])	- 6 -
Figura 1.9: Curva de viscosidade vs taxa de corte para um fluido newtoniano, fluido reofluidificante e fluido reoespessante (adaptado de [2][3])	- 8 -
Figura 1.10: Gamas de taxa de corte onde o Modelo de Cross ou Lei da Potência ou Modelo de Sisko podem ser aplicados (adaptado de [3])	- 8 -
Figura 1.11: Orientação de um cristal líquido segundo o campo eléctrico para diferentes forças do campo de escoamento (adaptado de [13])	- 11 -
Figura 1.12: Formação e destruição de estruturas colunares para uma suspensão com esferas.	- 11 -
Figura 1.13: Imagem de microscopia óptica para suspensões de PANI/PMMA na ausência e na presença de um campo eléctrico (adaptado de [14])	- 12 -
Figura 1.14: Estrutura molecular de PVA.	- 14 -
Figura 1.15: Estrutura molecular do cristal líquido 5CB	- 14 -
Figura 1.16: Estrutura molecular de PANI na forma de esmeraldina (adaptado de [28]) ..	- 15 -
Figura 1.17: Imagem de SEM para nanoestruturas PANI/VO ₂ de diferentes morfologias: a) esferas e b) bastonetes [29]	- 15 -
Figura 2.1: Preparação de 5CB encapsulado em PVA.	- 17 -
Figura 2.2: Reómetro rotacional utilizado adaptado para a realização das medidas electoreológicas	- 18 -
Figura 2.3: Viscosidade aparente em função da taxa de corte para diferentes campos eléctricos para a suspensão A2.	- 19 -
Figura 2.4: Viscosidade aparente em função da taxa de corte para diferentes campos eléctricos para a suspensão B2	- 19 -
Figura 2.5: Viscosidade aparente em função da taxa de corte e um esquema da formação e destruição de colunas a diferentes taxas de corte para a suspensão A3.	- 20 -
Figura 2.6: Aumento da viscosidade em função do campo eléctrico para as suspensões A1, A2 e A3 e as respectivas regressões lineares	- 22 -
Figura 2.7: Aumento da viscosidade em função do campo eléctrico para as suspensões B1, B2 e B3 e as respectivas regressões lineares	- 22 -
Figura 2.8: Aumento da viscosidade em função do campo eléctrico para uma taxa de corte de 11.5s ⁻¹ e as regressões lineares efectuadas.	- 23 -
Figura 2.9: Aumento da viscosidade em função da concentração para os diferentes óleos de silicone	- 25 -
Figura 3.1: Preparação das amostras para posterior observação através do microscópio óptico.	- 28 -
Figura 3.2: Imagem de MO para a suspensão PANI/VO ₂ na a) ausência de um campo eléctrico e b) presença de campos eléctricos baixos	- 29 -

Figura 3.3: Imagem de MO para 1kV/mm.	- 29 -
Figura 3.4: Separação do óleo de silicone após a aplicação de campos eléctricos elevados.	- 30 -
Figura 3.5: Exemplo de determinação do regime de viscoelasticidade linear (adaptado de [5]).	- 30 -
Figura 3.6: Módulo elástico e viscoso em função da frequência angular para a suspensão PV-E.	- 31 -
Figura 3.7: Módulo elástico e viscoso em função da frequência angular para a suspensão PV-B.	- 31 -
Figura 3.8: Tangente de perdas em função do campo eléctrico aplicado para as diferentes suspensões.	- 32 -
Figura 3.9: Viscosidade aparente em função da taxa de corte para diferentes campos eléctricos para a suspensão PV-E.	- 33 -
Figura 3.10: Viscosidade aparente em função da taxa de corte para diferentes campos eléctricos para a suspensão PV-B.	- 33 -
Figura 3.11: Formação de estruturas colunares sob a presença de um campo eléctrico externo.	- 34 -
Figura 3.12: Destruição das colunas na presença de taxas de corte muito elevadas.	- 34 -
Figura 3.13: Comparação entre PV-E e PV-B para diferentes campos eléctricos.	- 35 -
Figura 3.14: Aumento da viscosidade em função do campo eléctrico para a suspensão PV-E, para diferentes taxas de corte e respectivas regressões lineares.	- 36 -
Figura 3.15: Aumento da viscosidade em função do campo eléctrico para a suspensão PV-B, para diferentes taxas de corte e respectivas regressões lineares.	- 37 -
Figura 3.16: Aumento da tensão de cedência em função do campo eléctrico para ambas as suspensões.	- 38 -

Lista de Tabelas

Tabela 1.1: Tempo característico de alguns materiais [2][3].	- 3 -
Tabela 1.2: Exemplos de taxas de corte aplicadas em diferentes processos [3][4].	- 7 -
Tabela 1.3: Exemplos de viscosidades de alguns materiais (à temperatura ambiente) [3][4].	- 7 -
Tabela 1.4: Aumentos de viscosidade observados para diferentes suspensões.	- 13 -
Tabela 2.1: Concentrações de 5CB/PVA em diferentes óleos de silicone e as respectivas designações.	- 17 -
Tabela 2.2: Viscosidade máxima medida para as diferentes suspensões.	- 21 -
Tabela 2.3: Regressões lineares efectuadas na figura 2.8.	- 23 -
Tabela 2.4: Aumento máximo de viscosidade obtido para as diferentes suspensões (para 2.5s^{-1} e 3kV/mm).	- 24 -
Tabela 3.1: Viscosidade medida para PV-E e PV-B a diferentes campos eléctricos e os respectivos aumentos. Valores obtidos para uma taxa de corte de 0.01s^{-1}	- 35 -

Lista de Siglas e Acrónimos

5CB	4-n-pentil-4'-cianobifenil
APC	Acetoxipropilcelulose
C/P	Geometria Cone e Prato
DMAc	Dimetilacetamida
ER	Efeito electoreológico
ITO	Óxido de Índio e Estanho
MO	Microscopia Óptica
MPANI	Polianilina microencapsulada
PANI	Polianilina
PAQRs	Radicais de poli (aceno quinona)
PBLG	Poli(γ -benzilo-L-glutamato)
PMMA	Polimetil-metacrilato
PPDA	Polifenilenodiamina
PPP	Poli (p-fenileno)
P/P	Geometria Pratos paralelos
PV-B	Nanoestruturas de PANI/VO ₂ ; Morfologia – Bastonetes
PV-E	Nanoestruturas de PANI/VO ₂ ; Morfologia – Esferas
VO ₂	Dióxido de vanádio

Lista de Símbolos

β	Ângulo de abertura do cone
δ	Ângulo de desfasagem
γ	Deformação
$\dot{\gamma}$	Taxa de corte
η	Viscosidade
η^*	Viscosidade complexa
η'	Viscosidade dinâmica
η''	Viscosidade imaginária
η_0	Viscosidade a taxa de corte nula (na ausência de campo eléctrico aplicado)
η_∞	Viscosidade a taxa de corte infinita
η_E	Viscosidade medida para um determinado campo eléctrico
σ	Tensão de corte
σ_y	Tensão de cedência
τ	Tempo característico do material
ω	Frequência angular
D	Numero de Deborah
E	Campo eléctrico
h	<i>Gap</i> ou entreferro (distância entre pratos)
G'	Módulo elástico/armazenamento
G''	Módulo viscoso/dissipativo
G^*	Módulo Complexo
k_2	Consistência
M	Torque
n	Índice de pseudoplasticidade
N_1	1ª diferença de tensões normais
N_2	2ª diferença de tensões normais
T	Tempo característico do processo
v	Velocidade

1 Introdução

1.1 Reologia

1.1.1 Definição de “Reologia” e a sua importância

O termo reologia deriva das palavras gregas *rheo*=fluxos e *logos*=estudo, e foi inicialmente introduzido por *Bingham* (1929), sendo a sua definição “a ciência que estuda a deformação e o escoamento da matéria”. O principal objectivo da reologia é a descrição das relações existentes entre tensões e deformações [1].

O ramo da reologia que descreve os métodos de medição e os equipamentos utilizados para determinar as propriedades reológicas de um material é a reometria. A propriedade reológica mais conhecida e mais medida nesta área é a viscosidade, sendo esta uma medida da resistência que um material oferece ao escoamento. Existem vários equipamentos de medição, no entanto, para o desenvolvimento deste trabalho recorreu-se a um reómetro rotacional Bohlin Gemini HR^{NANO} disponível no Centro de Investigação de Materiais (CENIMAT) no laboratório de reologia, ilustrado na figura 1.1.



Figura 1.1: Reómetro rotacional Bohlin Gemini HR^{NANO}.

A reologia é uma ciência extremamente importante nas mais diversas áreas científicas, sendo bastante aplicada no estudo de vários materiais e produtos com aplicações em diversos processos/indústrias como: alimentar, saúde (sangue, produtos farmacêuticos, injeção de géis para regeneração de tecidos), construção civil, tintas, colas, entre outros [1][2]. A reologia é bastante útil, pois permite recolher informações relevantes sobre a qualidade final dos produtos e os seus comportamentos quando sujeitos a temperaturas ou deformações. Nesta dissertação destacam-se a área dos materiais poliméricos e suas aplicações.

1.1.2 A Viscoelasticidade

Diversos materiais/sistemas, tais como suspensões, espumas ou polímeros apresentam um comportamento intermédio entre os sólidos elásticos e os líquidos viscosos. Assim, torna-se necessário introduzir o conceito de viscoelasticidade, pois este descreve esse comportamento intermédio dos materiais. Antes de descrever o comportamento viscoelástico dos materiais, é necessário introduzir a definição de sólidos e líquidos, descritos por *Hooke* e *Newton*, respectivamente.

Robert Hooke dedicou-se ao estudo de materiais sólidos elásticos, tendo observado uma deformação instantânea quando um corpo é sujeito a esforços de tracção, no entanto a lei desenvolvida pelo mesmo pode ser igualmente aplicada no caso de uma deformação de corte. Essa deformação mantém-se durante a aplicação da tensão, contudo o corpo recupera o seu estado inicial após retirada a tensão. Um sólido que obedece à Lei de *Hooke* (Eq.1) designa-se

de sólido *Hookeano*. Quanto ao estudo dos líquidos viscosos, conduzido por *Isaac Newton*, este verificou que a aplicação de uma tensão de corte gera um escoamento contínuo, que permanece enquanto a tensão estiver a ser aplicada. Ao contrário dos sólidos elásticos, o corpo não recupera a deformação após ser retirada a tensão. Os líquidos que obedecem à Lei de Newton (Eq.2) são denominados de fluidos newtonianos [2].

$$\sigma = G \cdot \gamma \quad (\text{Eq.1})$$

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (\text{Eq.2})$$

O comportamento viscoelástico foi descoberto por *Wilhelm Weber*, durante a realização de ensaios com fios de seda. Ao aplicar uma tensão aos fios, este observou uma deformação instantânea (comportamento tipo sólido) seguida de uma deformação contínua (comportamento tipo líquido), ou seja, um comportamento intermédio entre os sólidos elásticos e os líquidos viscosos. Ao retirar a tensão observou uma contracção instantânea (comportamento tipo sólido elástico) seguido de uma nova contracção gradual até atingir novamente o estado inicial [2].

De forma a ilustrar o conceito de viscoelasticidade, e da importância do tempo de medida no comportamento viscoelástico, tome-se como exemplo a pasta maluca (ou “Bouncing Putty”). Esta pasta comporta-se como um corpo sólido ou líquido consoante o tempo de deformação que lhe é aplicada. Recorrendo à figura 1.2, é possível observar o comportamento desta pasta. Quando se dá a esta pasta a forma de bola duas situações podem ocorrer; para curtos tempos de deformação, a pasta comporta-se como uma bola saltitona (comportamento tipo sólido elástico), enquanto se esta for colocada sobre uma superfície plana durante muito tempo, a pasta irá adquirir a forma da superfície (comportamento tipo líquido viscoso). O mesmo exemplo pode ser demonstrado com a aplicação de uma tensão uniaxial; uma deformação rápida origina uma fractura da pasta (comportamento tipo sólido), enquanto uma deformação lenta origina um alongamento da pasta sem ocorrência de fractura (comportamento tipo líquido viscoso).

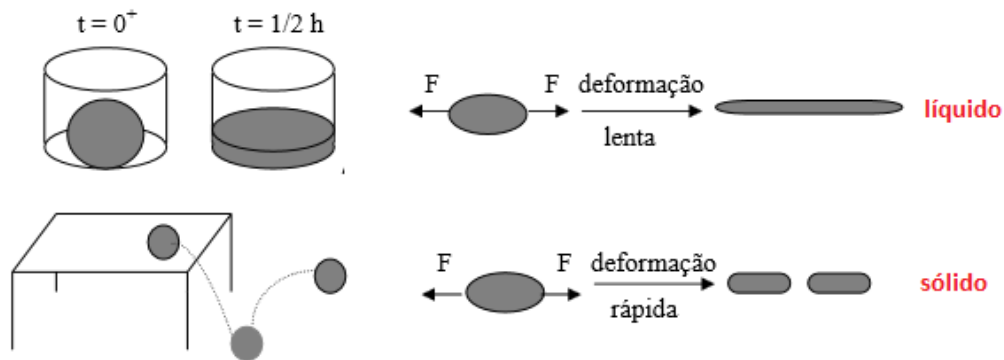


Figura 1.2: Comportamento viscoelástico da "Bouncing Putty" (pasta maluca) (adaptado de [2])

Assim, pode afirmar-se que o “tempo” é um parâmetro extremamente importante para determinar o tipo de comportamento predominante num material viscoelástico. A escala do tempo é tida em conta num número adimensional, número de Deborah (D), introduzido pelo *Prof. Marcus Reiner* [2]. Este número relaciona o tempo característico de relaxação do material (τ) com o tempo característico do processo (T) segundo a seguinte equação:

$$D = \frac{\tau}{T} \quad (\text{Eq.3})$$

Através da (Eq.3) e do exemplo da pasta maluca, é possível afirmar que números de Deborah baixos correspondem a um comportamento predominante do tipo líquido

viscoelástico, verificando-se o oposto para comportamentos do tipo sólido viscoelástico. A seguinte tabela demonstra tempos característicos para alguns materiais:

Tabela 1.1: Tempo característico de alguns materiais [2][3].

Material	τ (s)
Água	10^{-12}
Polímeros (temperatura de processamento)	10
Óleos lubrificantes	10^{-6}
Vidro	10^5

1.1.3 Reómetro rotacional: Geometrias, Ensaio e Propriedades

Para a caracterização reológica efectuada nesta dissertação utilizou-se o reómetro rotacional representado na figura 1.1., que se trata de um reómetro de tensão controlada. Este equipamento permite-nos realizar diversas medidas (irão ser abordadas: modo dinâmico e modo viscosimétrico). A este equipamento é ainda possível acoplar uma célula de alta pressão (HPC), um forno para temperaturas muito elevadas, uma célula reo-óptica e uma célula electrorreológica para a aplicação de campos eléctricos externos.

1.1.3.1 Geometrias

Nesta dissertação efectuaram-se medidas em modo dinâmico e em modo viscosimétrico. Quer num caso, quer no outro, podem utilizar-se geometrias de cone e prato (C/P), pratos paralelos (P/P) ou ainda, embora não neste trabalho, cilindros coaxiais. As geometrias C/P e P/P encontram-se ilustradas na figura 1.3. A principal vantagem da geometria C/P é o facto de a taxa de corte ser constante em todo o espaço, contudo o entreferro (distância entre o cone e o prato) é fixo, ao passo que na geometria P/P o entreferro poderá ser manualmente ajustado. Tal ajuste manual tem diversas vantagens, como poder utilizar-se maior quantidade de amostra, uma vez que é importante obter um bom sinal no caso de fluidos muito pouco viscosos, por exemplo. Na presente dissertação a maior vantagem apresentada pela geometria P/P reside no facto de esta ser mais adequada para o tipo de medidas realizadas, uma vez que se tratam de suspensões, pelo que o entreferro deverá ser 5 a 10 vezes superior ao tamanho médio das partículas de forma a evitar o confinamento destas durante as medidas [4].

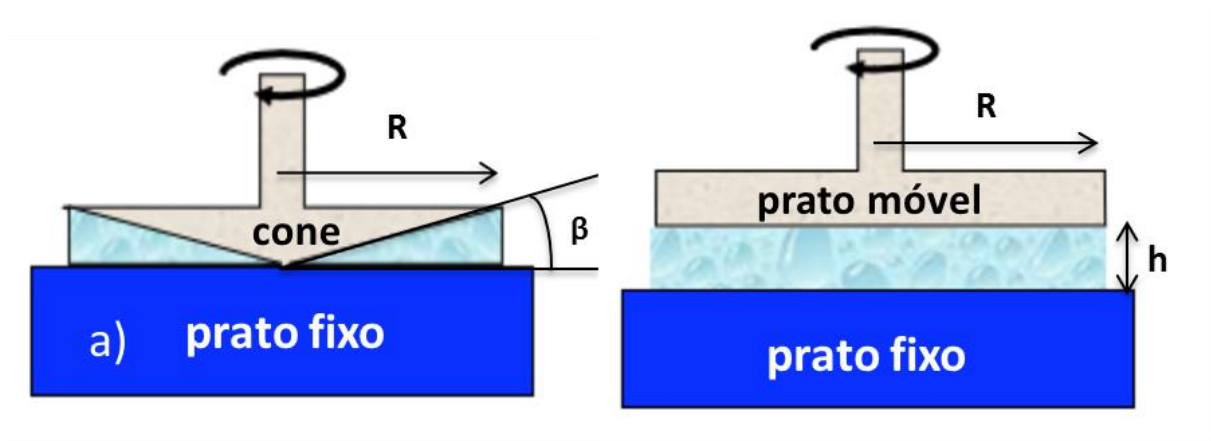


Figura 1.3: Geometrias a) C/P e b) P/P (adaptado de [5]).

O sistema mede o binário imposto pelo fluido quando sujeito a uma dada velocidade de rotação, sendo que a taxa de corte ($\dot{\gamma}$) e a tensão de corte (σ) são calculadas (pelo software do equipamento) pelas seguintes expressões:

$$C/P : \dot{\gamma} = \frac{\omega}{\beta} \text{ e } \sigma = \frac{3.M}{2.\pi.R^3} \quad (\text{Eq. 4.1 e 4.2})$$

$$P/P : \dot{\gamma}(R) = \frac{v}{h} \text{ e } \sigma(R) = \frac{3.M}{2.\pi.R^3} \quad (\text{Eq. 5.1 e 5.2})$$

em que M é o binário medido pelo equipamento, R o raio do prato/cone, h o entreferro (distância entre pratos), β o ângulo de abertura do cone, v e ω a velocidade linear e angular respectivamente.

1.1.3.2 Ensaios: Modo dinâmico e modo viscosimetria

As experiências em regime oscilatório baseiam-se na aplicação de tensões (ou deformações) sinusoidais de pequena amplitude [6], e a respectiva resposta, tal como ilustrado na figura 1.4..



Figura 1.4: Modo de funcionamento em regime oscilatório (adaptado de [7]).

Estes ensaios são efectuados no regime de viscoelasticidade linear onde os parâmetros reológicos (G' , G'' , G^* , η^*) não variam com a deformação. Na maioria dos ensaios aplica-se uma deformação (γ) fixa, sendo que uma deformação de 100% (ou 1) corresponde a um ângulo de rotação do material de 45° , como se pode observar pela figura 1.5. pois $\gamma = \tan(\alpha)$ [4]. Para a determinação do regime de viscoelasticidade linear, realiza-se um ensaio para a uma frequência angular fixa e onde se faz variar a deformação, para poder determinar o limite de deformação a utilizar, que normalmente se situa entre 1 e 10%.

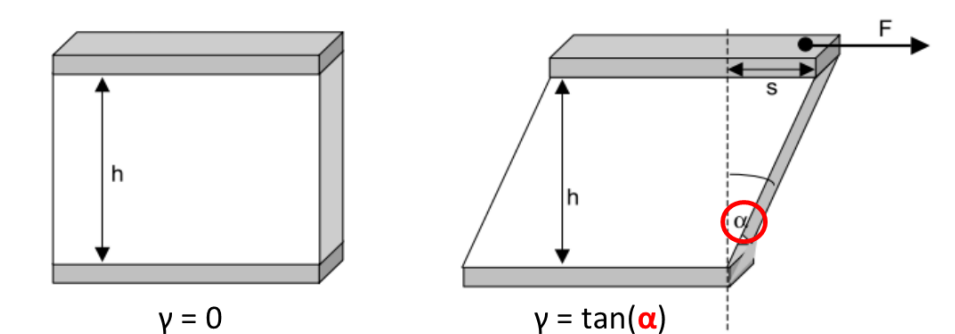


Figura 1.5: Aplicação de deformação a um material (adaptado de [4]).

Entre a tensão (ou deformação) aplicada e a respectiva resposta é possível observar um ângulo de desfasagem, δ , (figura 1.6.), podendo este ângulo variar entre 0 e 90° ; no caso de

$\delta=90^\circ$ trata-se de um material puramente viscoso, enquanto $\delta=0^\circ$ refere-se a um corpo puramente elástico. Um material viscoelástico apresenta um δ entre estes limites. Nestes ensaios obtêm-se curvas dos módulos (G^* , G' e G'') e viscosidade complexa em função da frequência angular (ω).

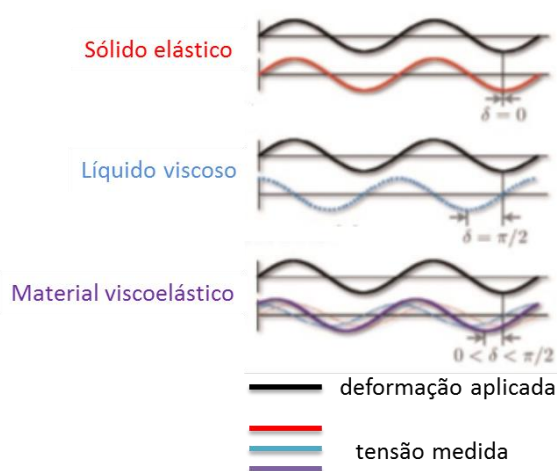


Figura 1.6: Comportamento de um sólido elástico, líquido viscoso e um material viscoelástico numa medida em modo oscilatório (adaptado de [7]).

As medidas em regime estacionário são igualmente efectuados com regularidade. Neste caso aplica-se uma ou várias taxas de corte (ou tensões de corte), sendo, no caso das taxas de corte, medido o binário. O binário medido pelo equipamento é posteriormente convertido em viscosidade. Desta forma obtém-se uma curva de viscosidade em função da taxa de corte. Através destas medições é também possível determinar N_1 e N_2 ; através da geometria C/P determina-se N_1 e em alguns equipamentos N_2 , ao passo que com a geometria P/P mede-se N_1 - N_2 . Ao contrário das medidas em modo dinâmico, em que o prato (ou cone) móvel oscila, neste caso a superfície móvel roda apenas numa direcção, tal como ilustra a figura 1.7..

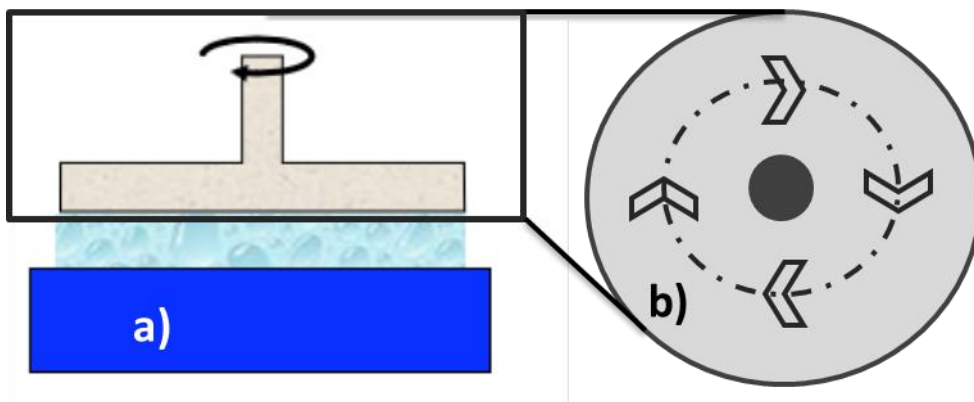


Figura 1.7: Modo de funcionamento em modo estacionário: a) Geometria P/P e b) Prato móvel visto de cima (setas indicam a rotação do prato) (adaptado de [5]).

1.1.3.3 Propriedades e Parâmetros: Modo dinâmico e modo viscosimétrico

Durante as medidas reológicas vários parâmetros são aplicados e diversas propriedades dos materiais poderão ser obtidas.

Em modo dinâmico são frequentemente medidos os módulos dos materiais, nomeadamente o módulo complexo (G^*) e as suas componentes (Eq. 6). Um dos componentes é o módulo elástico ou de armazenamento (G') que é directamente proporcional

à energia armazenada num ciclo de deformação. A outra componente designa-se de módulo viscoso ou dissipativo (G''), e mede a energia dissipada ou perdida sob a forma de calor por ciclo de deformação [8]. Estas propriedades poderão fornecer importantes informações relativamente à microestrutura do material e ao tipo de comportamento predominante do mesmo [3].

$$G^* = G' + iG'' \quad (\text{Eq.6})$$

As curvas obtidas para os módulos em função da frequência angular (ω), permitem igualmente determinar o tempo característico do material, que por sua vez se encontra relacionado com o número de Deborah (Eq.3). Este tempo pode ser determinado a partir do inverso da frequência angular no ponto em que ambos os módulos (G' e G'') se cruzam, sendo esta frequência designada de “frequência *cross-over*” [3].

A partir destas medidas é igualmente possível medir a viscosidade complexa dos materiais (Eq.7). As suas componentes encontram-se directamente relacionadas com os módulos referidos anteriormente como se pode ver pelas Eq. 8a e 8b.

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \quad (\text{Eq.7})$$

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \quad (\text{Eq.8a})$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \quad (\text{Eq.8b})$$

Assim, para o caso da equação 8a, quando a ω tende para zero, é possível obter a viscosidade obtida em estado estacionário para taxas de corte muito baixas [8].

Um parâmetro que pode ser útil, e que relaciona a energia armazenada e a energia dissipada é a tangente de perdas [$\tan(\delta)$], cuja expressão se encontra em Eq.9 [8].

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad (\text{Eq.9}).$$

Em modo estacionário a tensão de corte, σ , e a taxa de corte, $\dot{\gamma}$, são dois parâmetros que se podem aplicar durante as medidas. Imaginando-se a situação na figura 1.8. (geometria P/P), pode definir-se σ como a força a actuar sobre a área da superfície da geometria que roda de forma a gerar o movimento do material confinado entre os dois pratos. Através de σ gera-se $\dot{\gamma}$, ou vice versa, em que $\dot{\gamma}$ se encontra relacionada com a distância entre os pratos (h) e a velocidade do prato móvel (v).

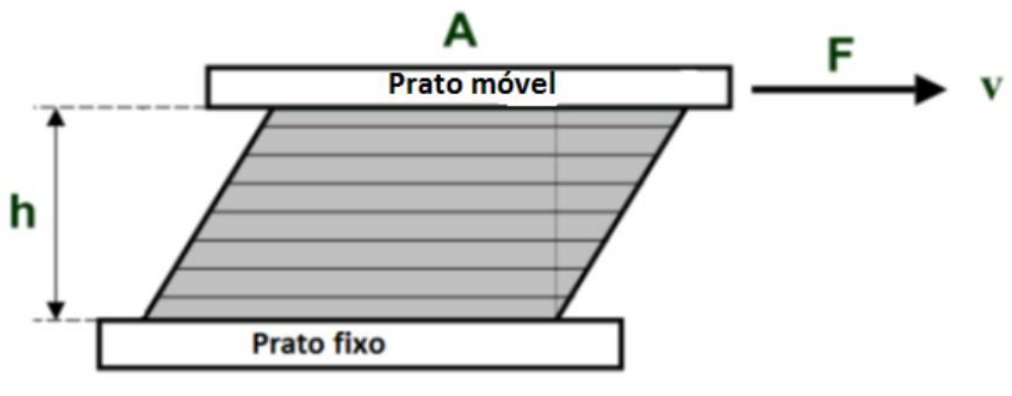


Figura 1.8: Geometria P/P com um entreferro h , em que o prato móvel com uma área A é sujeito a uma força F e velocidade v (adaptado de [4]).

A $\dot{\gamma}$ a aplicar depende essencialmente do processo a que o material será sujeito, como se pode observar na seguinte tabela através de diferentes exemplos:

Tabela 1.2: Exemplos de taxas de corte aplicadas em diferentes processos [3][4].

Processo	Taxas de corte (s^{-1})	Exemplos de aplicação
Extrusão	$10^0 - 10^2$	Polímeros
Espalhamento	$10^4 - 10^5$	Cremes
Manteiga	$10 - 50$	Indústria alimentar
Lubrificantes de máquinas	$10^3 - 10^7$	Óleos
Mastigar	$10^1 - 10^2$	Alimentos
Pintar	$10^3 - 10^4$	Tintas

A propriedade medida com maior regularidade na reologia é a viscosidade, η , sendo esta uma medida da resistência que um material oferece ao escoamento, além disso esta pode igualmente descrever a rigidez de um material [4]. A seguinte tabela demonstra alguns valores típicos de viscosidade para diferentes materiais:

Tabela 1.3: Exemplos de viscosidades de alguns materiais (à temperatura ambiente) [3][4].

Material	Viscosidade (mPa.s)
Água	1
Polímero fundido (à temperatura de processamento)	$10^4 - 10^8$
Etanol	1.2
Vidro	10^{40}
Sangue	4
Hidrogénio	0.01
Ar	0.02
Betume endurecido	10^{12}

Note-se que estas viscosidades podem ser alteradas mediante a aplicação de factores externos, como a temperatura.

1.1.4 Fluidos Newtonianos e Não-Newtonianos

Os fluidos em estudo podem ser classificados como fluidos newtonianos ou não newtonianos. O primeiro caso sucede quando estes obedecem à Lei de Newton referida pela equação 2, ou seja, a viscosidade é constante para qualquer gama de taxas de corte, sendo o exemplo mais comum a água. No grupo dos fluidos não newtonianos é ainda possível observar dois comportamentos diferentes, uma vez que a viscosidade pode aumentar ou diminuir com o aumento da taxa de corte. O primeiro caso é pouco comum, mas pode ser encontrado em areias movediças (comporta-se como um liquido) [9], sendo estes designados de fluidos reoespessantes/dilatantes. O segundo caso ocorre com maior frequência, como por exemplo nos polímeros fundidos, sendo este tipo de fluidos designados de reofluidificantes/pseudoplásticos. Em ambos os casos a viscosidade passa a ser designada de “viscosidade aparente”. A variação da viscosidade com a taxa de corte é a principal diferença entre os fluidos newtonianos e não newtonianos. A figura 1.9. ilustra as curvas de fluxo para cada um destes fluidos.

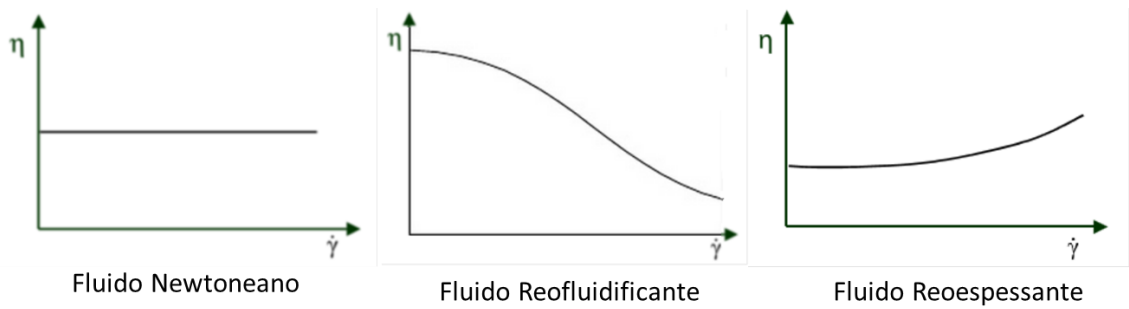


Figura 1.9: Curva de viscosidade vs taxa de corte para um fluido newtoniano, fluido reofluidificante e fluido reoespessante (adaptado de [2][3]).

Nos fluidos newtonianos gera-se apenas uma tensão de corte (σ_{xy}), ou seja, N_1 e N_2 são nulos. No caso dos não newtonianos geram-se tensões normais, originando desta forma N_1 e N_2 não nulos, sendo esta outra das principais diferenças entre estes fluidos.

Para os fluidos não newtonianos a Lei de Newton não é válida, daí terem sido propostos vários modelos capazes de descrever o comportamento destes. Os modelos aqui representados dizem respeito aos fluidos reofluidificantes. O mais comum e geral é o modelo de Cross, dado pela equação 10, no entanto o modelo a aplicar depende essencialmente da gama de taxas de corte às quais se aplica o mesmo, como demonstrado pela figura 1.10.. O modelo de Cross pode ser aplicada a uma larga gama de taxas de corte, enquanto outros modelos como o modelo de Sisko só pode ser aplicado normalmente a um máximo de quatro décadas, e a Lei da Potência pode ser utilizada normalmente para um máximo de duas décadas [2].

$$\frac{\eta_0 - \eta}{\eta - \eta_\infty} = (k \cdot \dot{\gamma})^m \quad (\text{Eq.10})$$

Como referido, além do modelo de Cross, podem aplicar-se ainda a Lei da Potência (Eq.11) ou o Modelo de Sisko (Eq.12), que se tratam de aproximações ao modelo de Cross.

$$\eta = k_2 \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (\text{Eq.11})$$

$$\eta = \eta_\infty + k_2 \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (\text{Eq.12})$$

Em que k_2 é a consistência do material, e “n” o índice de pseudoplasticidade.

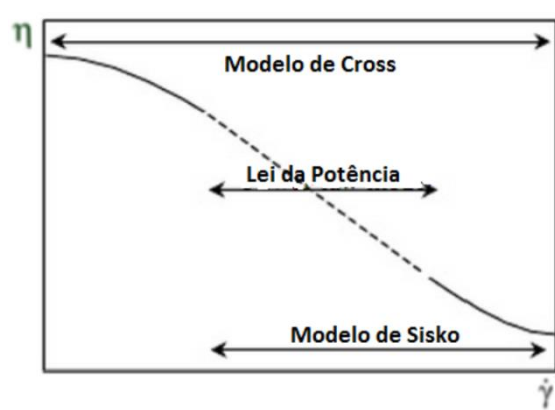


Figura 1.10: Gamas de taxa de corte onde o Modelo de Cross ou Lei da Potência ou Modelo de Sisko podem ser aplicados (adaptado de [3]).

O modelo de Bingham (Eq.13) também pode ser utilizado, sendo que neste caso este modelo descreve bem o comportamento de um fluido de Bingham [2]. Os fluidos de Bingham possuem um comportamento newtoniano em que a única diferença é a existência de uma

tensão de cedência (σ_y) após a qual o fluido começa a escoar. No caso de fluidos reofluidificantes com tensão de cedência utiliza-se o modelo de Herschel-Bulkley (Eq.14).

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{k_2}{\dot{\gamma}} \text{ ou } \sigma = \sigma_y + \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (\text{Eq.13})$$

$$\sigma = \sigma_y + \eta \cdot \dot{\gamma}^n \quad (\text{Eq.14})$$

Para o caso de fluidos reopessantes pode aplicar-se a lei da potência (Eq.11), contudo o índice de pseudoplasticidade toma valores superiores à unidade.

1.1.5 Influência de parâmetros externos

Durante as medidas reológicas é possível aplicar factores externos que modificam as propriedades reológicas dos materiais. Alguns desses factores são por exemplo a taxa de corte, temperatura, pressão, campo eléctrico ou campo magnético.

No caso da **taxa de corte**, como se pode observar no tópico 1.1.4. esta poderá provocar aumento ou diminuição da viscosidade aparente, dependendo do tipo de fluido não newtoniano de que se trata. Num fluido newtoniano a taxa de corte não tem influência, uma vez que a viscosidade permanece constante.

A influência da **temperatura** é igualmente frequentemente analisada, por exemplo no que diz respeito ao processamento de polímeros, pois nestes processos os materiais poliméricos são sujeitos a temperaturas altas de forma a possibilitar o processamento dos mesmos. A temperatura também é importante em produtos cosméticos ou farmacêuticos, uma vez que os produtos são aplicados no ser humano cuja temperatura é diferente da temperatura de conservação, para além de que o próprio clima onde o produto é comercializado tem também uma grande importância na sua validade. Através da realização de várias medidas a diferentes temperaturas e recorrendo, normalmente, à Lei de *Arrhenius* (Eq.15), torna-se possível determinar a energia de activação (E_A). O aumento da temperatura origina uma redução na viscosidade devido ao aumento do volume livre entre as moléculas, facilitando desta forma o escorregamento entre elas.

$$\eta = k_2 \cdot e^{-\frac{E_A}{R.T}} \quad (\text{Eq.15})$$

Campo eléctrico – A aplicação de um campo eléctrico externo pode causar o aumento ou o decréscimo da viscosidade. Este campo da reologia designa-se “Electroreologia” e será abordado com maior pormenor. O comportamento electroreológico dos materiais depende essencialmente das suas propriedades, e nem todos os materiais apresentam variações nas propriedades reológicas durante a aplicação de um campo eléctrico.

1.1.6 Electroreologia

A electroreologia é o estudo das propriedades reológicas sob a aplicação de um campo eléctrico externo, sendo o efeito causado pelo campo eléctrico designado de efeito electroreológico (ER). Este campo eléctrico encontra-se, na maioria das vezes, perpendicularmente orientado ao campo de escoamento, pois desta forma é possível maximizar este efeito. O efeito ER pode ser positivo ou negativo, ou seja, a viscosidade aparente pode aumentar ou diminuir, porém o termo ER é aplicado com maior frequência quando a variação da viscosidade é positiva. Esta variação na viscosidade deve-se às propriedades dieléctricas dos materiais, pois elas são as responsáveis pela orientação com o campo eléctrico.

Os fluidos ER são, na maioria das vezes, suspensões de partículas polarizáveis de dimensões reduzidas dispersas numa fase contínua não condutora [10]. No entanto podem tratar-se de moléculas que respondem a campos eléctricos externos, como se verifica no caso de cristais líquidos. Estes fluidos são caracterizados por uma rápida mudança estrutural sob a aplicação de um campo eléctrico originando o aumento da viscosidade aparente. Contudo quando o campo eléctrico é retirado a estrutura retorna ao seu estado inicial, daí designar-se este efeito de “reversível”. A intensidade na resposta ao campo eléctrico depende de vários factores relacionados com a suspensão, tais como a morfologia e a concentração da fase dispersa.

Por norma, os fluidos ER tendem a comportar-se como um fluido não newtoniano quando sujeitos a campos eléctricos externos, ainda que o seu comportamento possa ser newtoniano na ausência de campos eléctricos. O comportamento destes fluidos pode ser caracterizado pelos modelos de Bingham ou Herschel-Bulkley (Eq.13 e 14) quando se encontram sujeitos a campos eléctricos externos. Isto é, o escoamento do fluido só é observado quando se atinge uma determinada tensão, designada de tensão de cedência (σ_y). Antes de atingir a tensão de cedência o fluido comporta-se como um sólido [11].

O efeito ER é também designado por efeito de Winslow, pois trata-se do autor que demonstrou este efeito pela primeira vez em 1949 [11][12]. A suspensão utilizada era constituída por micropartículas polarizáveis dispersas em água. Sob a aplicação do campo eléctrico a viscosidade aparente aumentou devido ao alinhamento das micropartículas sob a forma de colunas orientadas na mesma direcção do campo eléctrico. As estruturas colunares viriam a ser destruídas com o aumento da taxa de corte, ou seja, com o aumento da força do campo de escoamento [12]. Este efeito tem levado a vários estudos para a aplicações em diversas áreas, sobretudo na indústria automóvel. Alguns exemplos de aplicações são amortecedores e embraiagens, cujos protótipos foram produzidos, mas nunca chegaram a estar disponíveis comercialmente [10]. Outras aplicações são ainda em travões, em dispositivos electroópticos, dispositivos fotoiónicos ou em robótica.

A figura 1.11. ilustra uma situação representativa para um cristal líquido quando sujeito a campos eléctricos externos. Esta figura demonstra a competição entre o campo de escoamento e o campo eléctrico, perpendicularmente orientados. Para taxas de corte baixas o campo eléctrico domina, originando desta forma o alinhamento do director do cristal líquido segundo a sua direcção. Neste caso o ângulo de alinhamento (θ) entre director e o campo de escoamento é de $\pi/2$. Este alinhamento traduz-se num aumento da viscosidade aparente. À medida que a taxa de corte aumenta, o efeito do campo eléctrico é lentamente anulado. Assim para taxas de corte intermédias o ângulo θ situa-se entre $\pi/2 > \theta > 0$ e a viscosidade diminui. O campo eléctrico deixa de ter qualquer influência a taxas de corte altas, de tal forma que as moléculas perdem a orientação segundo o mesmo. Neste último caso o ângulo θ é quase nulo e a viscosidade medida aproxima-se da mesma na ausência de um campo eléctrico externo [13].

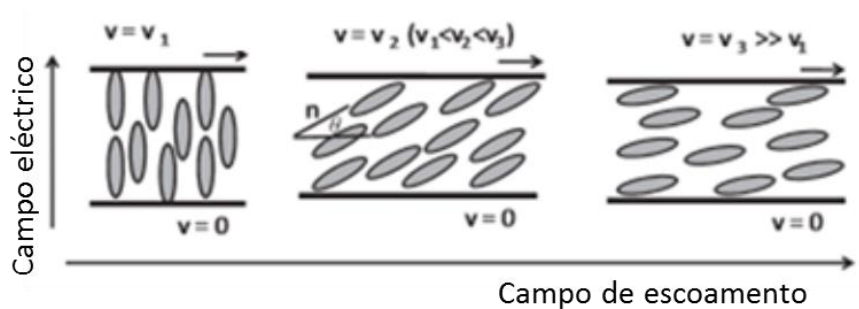


Figura 1.11: Orientação de um cristal líquido segundo o campo eléctrico para diferentes forças do campo de escoamento (adaptado de [13]).

No caso das suspensões com as partículas polarizáveis a situação é idêntica à apresentada para os cristais líquidos, no entanto neste caso as partículas adquirem um dipolo induzido quando o campo eléctrico externo é aplicado à suspensão. Assim as partículas atraem-se umas as outras e alinham-se na direcção do campo eléctrico, enquanto no plano perpendicular estas se repelem. Estas interacções dipolo-dipolo originam desta forma estruturas colunares na direcção do campo eléctrico aplicado, responsáveis pelo aumento brusco da viscosidade aparente da suspensão e provocando a transição do estado líquido para o estado sólido [11]. A partir do momento em que a taxa de corte aumenta, ou seja, a força do campo de escoamento torna-se mais forte (e como consequência o campo eléctrico deixa de ser totalmente dominante), as estruturas colunares anteriormente formadas são parcialmente destruídas e as partículas ficam aleatoriamente dispersas. Para taxas de corte altas o campo eléctrico aplicado é completamente anulado e as estruturas colunares são destruídas por completo. Assim a viscosidade aparente da suspensão é a mesma sem a presença do campo eléctrico. Este efeito para uma suspensão com esferas pode ser observado através do esquema representado na figura 1.12..

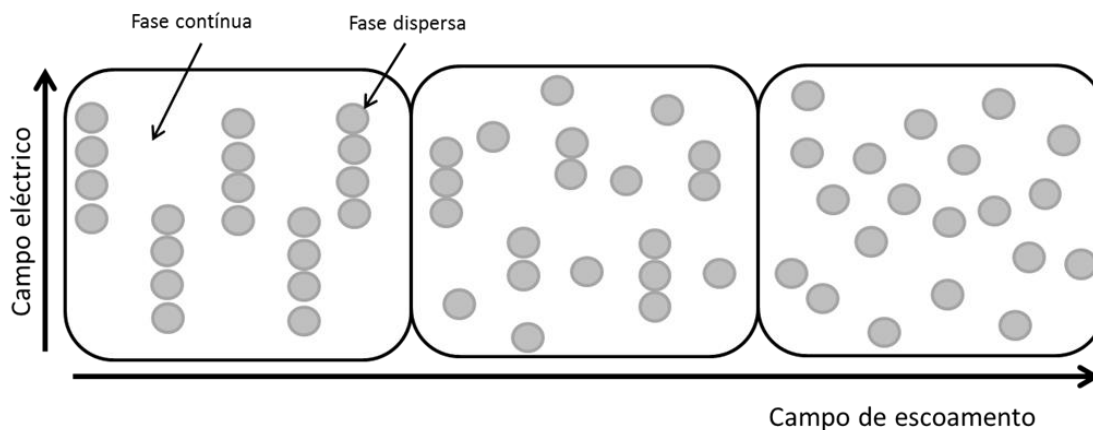


Figura 1.12: Formação e destruição de estruturas colunares para uma suspensão com esferas.

A formação das estruturas colunares pode ser igualmente observada mediante a utilização de um microscópio óptico, tal como ilustrado na figura 1.13., em que a fase dispersa é constituída por estruturas de PANI/Polimetil-metacrilato (PMMA).

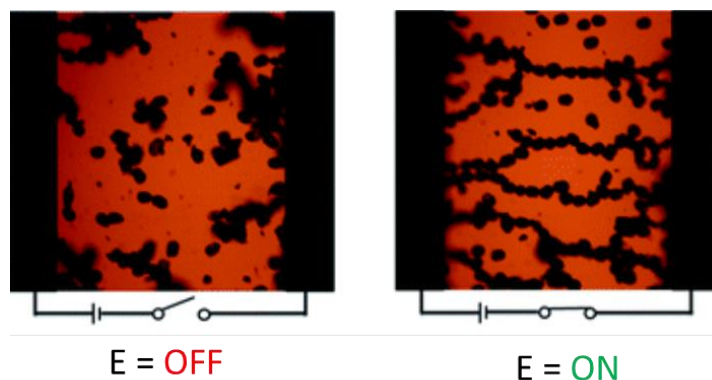


Figura 1.13: Imagem de microscopia óptica para suspensões de PANI/PMMA na ausência e na presença de um campo eléctrico (adaptado de [14]).

Neste caso o campo eléctrico aplicado encontra-se na horizontal. Após retirar o campo eléctrico a estrutura retorna ao seu estado inicial, ou seja, ao estado OFF.

1.1.7 Electrorreologia de cristais líquidos e suspensões

Vários autores demonstraram o efeito ER para diversos sistemas, tais como cristais líquidos, polímeros semicondutores ou materiais inorgânicos como a sílica. Como referido anteriormente, Winslow foi o primeiro autor a reportar este efeito para uma suspensão de partículas polarizáveis em água.

Diversos cristais líquidos demonstraram o efeito ER. As séries nCB foram estudadas por vários autores, sendo que Patrício *et al* [15] estudaram diversos cristais líquidos desta família ($5 < n < 8$). Cidade *et al* estudaram também o cristal líquido 4-n-heptil-4'-cianobifenil (7CB) [12], enquanto Negita estudou os seguintes: 4-n-pentil-4'-cianobifenil (5CB), 4-octilo-4'-cianobifenil (8CB) e 4-n-octiloxi-4'-cianobifenil (80CB) [16][17][18]. Este grupo de cristais líquidos demonstrou um aumento da viscosidade aparente com o campo eléctrico devido à orientação do director, contudo o efeito ER desapareceu quando estes transitaram para a fase isotropa. Além disso o aumento de viscosidade atingiu um limite para campos eléctricos altos. Verificou-se nestes casos um aumento da viscosidade de 3 a 5 vezes para taxas de corte de 5s^{-1} e campos eléctricos de 2 e 3 kV/mm. Outros cristais líquidos como 4-(4'-bis-2-hidroximetil)propiloxihexiloxibiphenil-4-hexiloxibenzoato (HBP 6/6) [13] ou o N-(4-metoxibenzildieno)-4 butianilina (MBBA) [19] também foram estudados quanto ao seu comportamento reológico na presença de um campo eléctrico externo. No primeiro caso observou-se um incremento da viscosidade de 15x para as mesmas condições referidas na situação dos nCB, enquanto o cristal líquido MBBA demonstrou ter um efeito negativo em que a viscosidade diminui com o campo eléctrico. Tal deve-se a anisotropia dieléctrica negativa que este apresenta, fazendo com que as moléculas se orientem segundo a direcção do campo de escoamento.

No que diz respeito a polímeros semicondutores, entre os quais se encontra um dos estudados nesta dissertação (PANI), Choi *et al* [20] fizeram um estudo para quatro polímeros diferentes: poli (p-fenileno) (PPP), radicais de poli (aceno quinona) (PAQRs), polianilina microencapsulada (MPANI) e PANI. Para todos estes materiais observou-se um aumento da viscosidade aparente e da tensão de corte com a presença de um campo eléctrico externo. Estes autores encontraram uma proporcionalidade entre σ_y com o campo eléctrico (Eq.16), em que os diferentes materiais apresentaram um expoente entre 1.5 e 2. Um artigo de revisão sobre electrorreologia demonstra um aumento de praticamente 100x para suspensões de 13 vol% PANI em óleo de silicone para taxas de corte de 10s^{-1} e um campo eléctrico de 4

kV/mm [11]. Outro estudo realizado por Choi *et al* [21], utilizando igualmente PANI como material constituinte do fluido ER, demonstrou um crescimento de 1000x para taxas de corte baixas ($1s^{-1}$) e para um campo eléctrico de 3 kV/mm.

$$\sigma_y \propto E^\alpha \quad (\text{Eq.16})$$

Em vários outros materiais (suspensões) demonstrou-se o efeito ER: acetoxipropilcelulose (APC) em dimetilacetamida (DMAc) [22], poli(n-hexilo isocianato) em p-xileno [23], poli(γ -benzilo-L-glutamato) (PBLG) em 1,4-dioxano [22], polifenilenodiamina (PPDA) em óleo de silicone [24], borato de alumínio em óleo de silicone [25] ou hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) em óleo de silicone [26]. A tabela 1.4. demonstra o aumento da viscosidade para os diferentes sistemas para o qual o crescimento da mesma é favorável (taxa de corte mais baixa e campo eléctrico mais alto).

Tabela 1.4:Aumentos de viscosidade observados para diferentes suspensões.

Suspensão	$\dot{\gamma}$ (s^{-1})	E (kV/mm)	η_E/η_0
APC/DMAc	0.1	0.5	Aprox. 0.83 ¹
poli(n-hexilo isocianato)/p-xileno (28 (p/p))	0.3	2	116
poli(n-hexilo isocianato)/p-xileno (30(p/p))	0.1	4	180
PBLG/dioxano	0.5	2	4
PPDA/óleo silicone ²	7.69	2.5	23.9; 8.5; 3.9
Borato de alumínio/óleo silicone	3	4	Aprox. 100
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /óleo silicone	6.2	3	Aprox. 36

A teoria desenvolvida por L.Marshall *et al* [27] pode ser utilizada para descrever a relação entre a viscosidade das suspensões e as propriedades dieléctricas das partículas dispersas na mesma. Esta teoria assume também que as forças de polarização são directamente proporcionais ao quadrado da força do campo eléctrico. A dependência entre a viscosidade aparente e a força do campo eléctrico pode ser descrita por uma lei de potência (Eq.17).

$$\frac{\eta_E}{\eta_0} \propto E^\alpha \quad (\text{Eq.17})$$

em que o expoente α toma, teoricamente, valores igual a dois, no entanto este valor pode variar dependendo da concentração da fase dispersa.

1.2 Materiais

1.2.1 Materiais Compósitos

O interesse por materiais compósitos tem vindo a crescer cada vez mais, devido à possibilidade de melhorar propriedades mecânicas, físicas e químicas dos materiais, ou por exemplo manter as propriedades de um material utilizando-o em menor quantidade. Estes materiais são constituídos por dois ou mais componentes, nomeadamente por uma fase contínua (em maior quantidade) e por uma fase dispersa (menor quantidade). Nesta dissertação estudam-se as propriedades reológicas de suspensões de óleo de silicone com dois tipos de compósitos:

¹ Decréscimo na viscosidade.

² Valores de η_E/η_0 referem-se a três isómeros.

1. 4-n-pentil-4'-cianobifenil (5CB) encapsulado em Álcool Polivinílico (PVA).
2. Nanoestruturas de Polianilina (PANI)/Óxido de vanádio (VO₂)

1.2.2 4-n-pentil-4'-cianobifenil (5CB)/Álcool Polivinílico (PVA)

O polímero PVA é um polímero sintético biocompatível solúvel em água a temperaturas elevadas. Este é produzido a partir de uma hidrólise parcial ou completa de acetato de polivinilo, removendo os seus grupos acetato. A sua estrutura molecular encontra-se representada na figura 1.14..

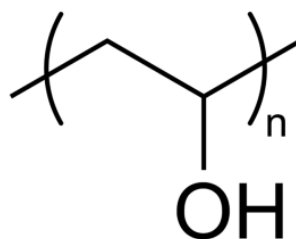


Figura 1.14: Estrutura molecular de PVA.

Trata-se de um polímero extremamente resistente a solventes orgânicos, que forma facilmente filmes, e que apresenta propriedades de adesão passíveis de serem usados em diversas aplicações. O PVA é bastante utilizado na indústria têxtil, na produção de papéis, na embalagem de alimentos e em dispositivos médicos.

Relativamente ao cristal líquido 5CB a sua estrutura molecular encontra-se representada na figura 1.15..



Figura 1.15: Estrutura molecular do cristal líquido 5CB.

Este apresenta uma fase nemática entre 24 e 35 °C, ou seja, à temperatura ambiente. Este cristal líquido, tal como os restantes pertencentes à família dos alquilcianobifenis, nCB, apresentam um grande potencial em dispositivos electro-ópticos [15]. O estudo electrorreológico deste cristal líquido foi realizado por Negita [16] e posteriormente repetido por Patrício *et al* [15] durante um estudo realizado sobre diferentes cristais líquidos nCB. Os autores verificaram um aumento da viscosidade aparente com o campo eléctrico devido à anisotropia dieléctrica positiva do 5CB, que é responsável pela orientação do cristal líquido com o campo eléctrico. Os autores dos estudos sobre o 5CB (e restantes nCBs), chegaram a várias conclusões [15][16][17]:

- Observa-se um efeito electrorreológico na fase nemática do 5CB (e outros nCB). Na fase isotrópica não se verifica o efeito.
- Na ausência de um campo eléctrico o cristal líquido possui um comportamento newtoniano, contudo este altera para não newtoniano na presença de um campo eléctrico.
- A viscosidade aumenta com o campo eléctrico, contudo atinge um limite para campos eléctricos elevados.

- O efeito electreológico depende da taxa de corte (como visto anteriormente) e também da temperatura, sendo que na fase isotrópica o efeito deixa de estar presente.

O compósito neste caso é constituído por um filme de PVA no qual se encontra confinado o cristal líquido.

1.2.3 Polianilina (PANI)/Óxido de vanádio (VO₂)

A polianilina existe sob várias formas, sendo a mais comum a esmeraldina (existe ainda a leucoesmeraldina e pernigranilina), cuja condutividade se situa bastante acima da de outros polímeros. A PANI responde a diversos estímulos externos, como por exemplo o campo eléctrico, o que faz com que este material seja utilizado em várias aplicações, como sensores ou eléctrodos [28]. Assim, este polímero tem sido vastamente estudado devido às boas propriedades apresentadas, quando comparado com outros polímeros semicondutores. Algumas das suas principais vantagens são a sua estabilidade térmica e ambiental, o facto de a sua condutividade ser facilmente controlada através de dopagem ou através do estado de oxidação, possuir uma densidade reduzida, ser polarizável e insolúvel, além da sua síntese ser fácil e de custo reduzido [29]. A estrutura molecular de PANI encontra-se ilustrada na figura 1.16.

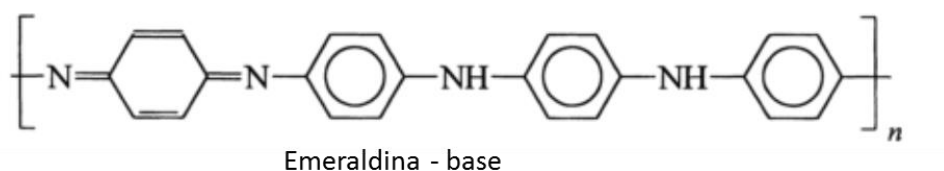


Figura 1.16: Estrutura molecular de PANI na forma de esmeraldina (adaptado de [28]).

No que diz respeito ao óxido de vanádio e aos sub-óxidos (V₂O₅, VO₂, V₂O₃, etc.), estes têm atraído um grande interesse devido às suas potenciais aplicações como baterias de lítio, sensores, janelas inteligentes, dispositivos electro ópticos, entre outros [29]. Desta forma a combinação de ambos os materiais pode gerar um efeito sinérgico bastante apelativo. Vários autores sintetizaram estas estruturas tendo observado mesmo um efeito desejável em diversas propriedades, tais como a estabilidade térmica, e que puderam ser posteriormente aplicadas como dispositivos de armazenamento de energia ou sensores.

A combinação destes materiais (PANI e VO₂) permite igualmente obter estruturas morfológicas interessantes, podendo estas tomar a forma de esferas, fibras, bastonetes, etc. Para este trabalho pretende-se estudar as propriedades ER deste tipo de estruturas, mais concretamente esferas e bastonetes, ilustradas nas figuras 1.17.(a) e 1.17.(b) respectivamente.

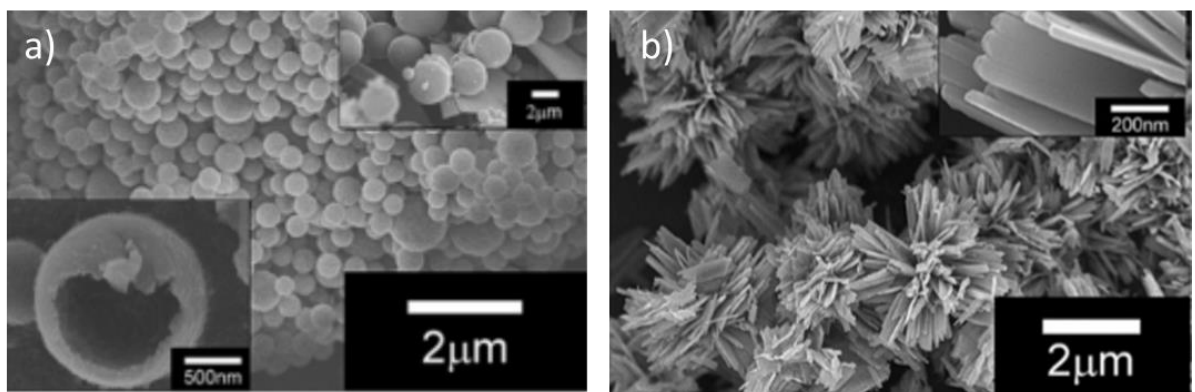


Figura 1.17: Imagem de SEM para nanoestruturas PANI/VO₂ de diferentes morfologias: a) esferas e b) bastonetes [29].

Estas morfologias são impossíveis de obter para PANI ou VO₂ individualmente. Ao fazer reagir os dois materiais é possível obter estas estruturas, sendo para tal necessário variar a concentração da solução ácida utilizada durante a síntese. Para concentrações mais baixas é possível obter estruturas de morfologia esférica, enquanto para concentrações mais elevadas conseguem obter-se bastonetes. Contudo um trabalho publicado por S.Goswami *et al* [29] demonstrou ser possível obter bastonetes variando apenas a concentração do monómero anilina. Esta autora verificou ainda que o tempo decorrido após o início da reacção influencia o comprimento destes.

A estrutura morfológica poderá ter influência nas propriedades ER, pelo que será este o estudo efectuado mais adiante.

2 Caracterização de suspensões de 5CB/PVA³

2.1 Introdução

Este capítulo apresenta a caracterização ER de suspensões de 5CB/PVA em óleo de silicone de diferentes viscosidades. Pretende-se avaliar a influência da viscosidade do óleo de silicone, pois este pode constituir igualmente uma força que dificulta o alinhamento das partículas segundo o campo eléctrico. Será igualmente avaliada a influência da concentração da fase dispersa nas propriedades ER da suspensão.

Assim, neste capítulo irão ser representadas as curvas de viscosidade em função da taxa de corte para suspensões de diferentes concentrações e de diferentes óleos de silicone para vários campos eléctricos aplicados perpendicularmente ao campo de escoamento. Será igualmente avaliado o aumento da viscosidade com o aumento do campo eléctrico e a influência da concentração e da viscosidade da fase contínua nesse mesmo aumento de viscosidade.

2.2 Procedimento Experimental

A preparação das amostras de 5CB encapsulado em PVA encontra-se ilustrada no seguinte esquema:

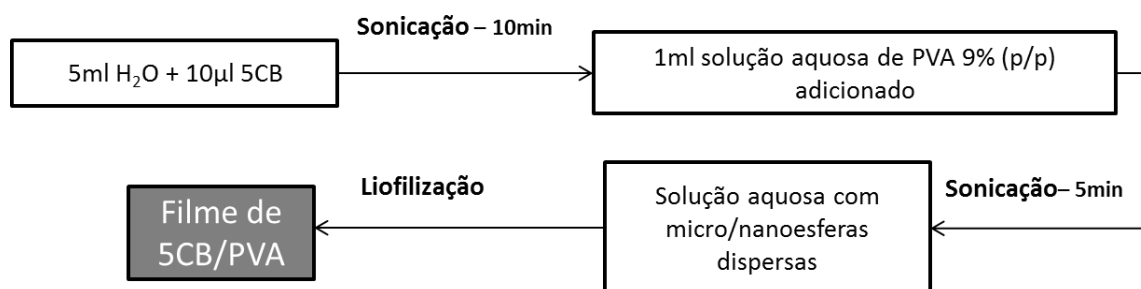


Figura 2.1:Preparação de 5CB encapsulado em PVA.

Posteriormente, o filme obtido foi separado em pequenos grânulos. Antes da realização das medidas reológicas prepararam-se diferentes suspensões de 5CB/PVA em óleo de silicone. Três diferentes concentrações de 5CB/PVA foram utilizadas para óleos de viscosidades diferentes (50cSt e 100cSt) (ver tabela 2.1.). As suspensões permaneceram em agitação mecânica e foram ainda sujeitas a uma sonicação de dez minutos pouco antes de serem submetidas às medidas reológicas.

Tabela 2.1:Concentrações de 5CB/PVA em diferentes óleos de silicone e as respectivas designações.

Concentração (p/p)	Óleo de silicone (cSt)	Designação da suspensão
0.052	50	A1
0.085		A2
0.244		A3
0.048	100	B1
0.082		B2
0.208		B3

³ Este capítulo foi adaptado de, Brehm T., Pereira G., Leal C.R., Gonçalves C., Borges J.P., Cidade M.T., “Electrorheological characterization of dispersions in silicone oil of encapsulated liquid crystal 4-n-pentyl-4’-cyanobiphenyl in polyvinyl alcohol and sílica”, *Liquid Crystals* (submetido).

Para a realização das medidas utilizou-se um reómetro rotacional Bohlin Gemini HR^{NANO}, equipado com uma célula electrorreológica, tal como ilustrado na figura 2.2.



Figura 2.2: Reómetro rotacional utilizado adaptado para a realização das medidas electrorreológicas.

Recorreu-se à geometria de P/P de 40mm com um entreferro de 500 μ m. As medidas decorreram a 25°C com a aplicação de um campo eléctrico externo perpendicularmente orientado ao campo de escoamento. Para a aplicação do campo eléctrico recorreu-se a um gerador de alta tensão, SPELLMAN SL150 e uma solução condutora 1M NaCl. Obtiveram-se curvas sem e com campo eléctrico, mais concretamente para 0.2, 0.5, 0.76, 1.0, 2.0 e 3.0 kV/mm. Efectuaram-se apenas medidas em regime estacionário. Aplicou-se um *pré condition* com uma taxa de corte de 1s⁻¹ durante 60s, seguido de um tempo de equilíbrio de 180s. Durante o ensaio aplicaram-se taxas de corte entre 2.5 e 1000s⁻¹.

2.3 Discussão de Resultados

2.3.1 Efeito Electrorreológico

De seguida serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para as diferentes suspensões de 5CB/PVA em óleo de silicone.

As figuras 2.3. e 2.4. ilustram o comportamento das suspensões A2 e B2, respectivamente, sob a influência de diferentes campos eléctricos.

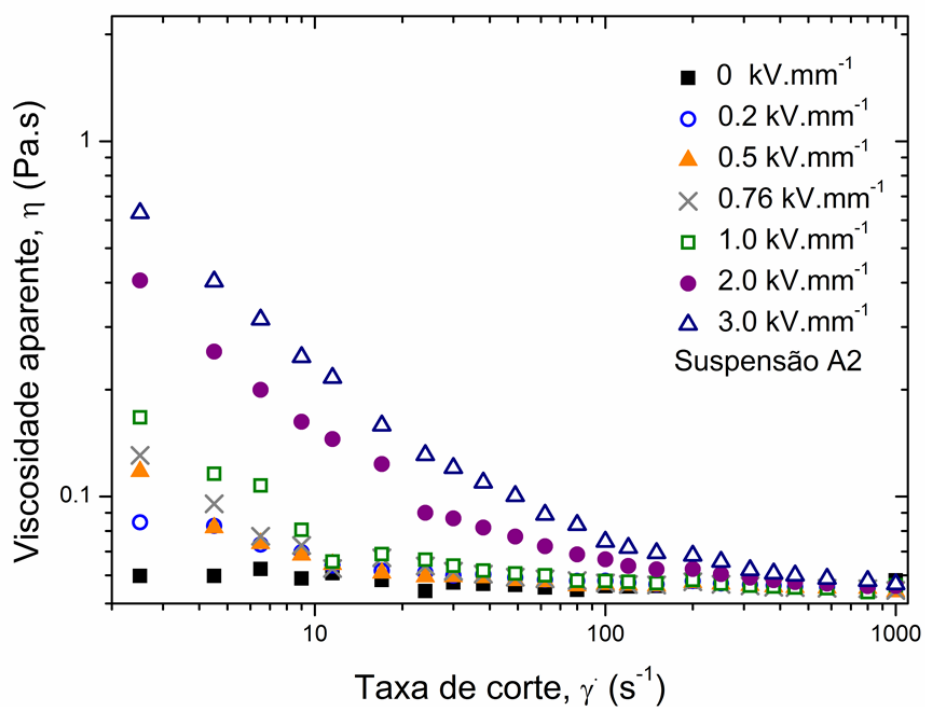


Figura 2.3: Viscosidade aparente em função da taxa de corte para diferentes campos eléctricos para a suspensão A2.

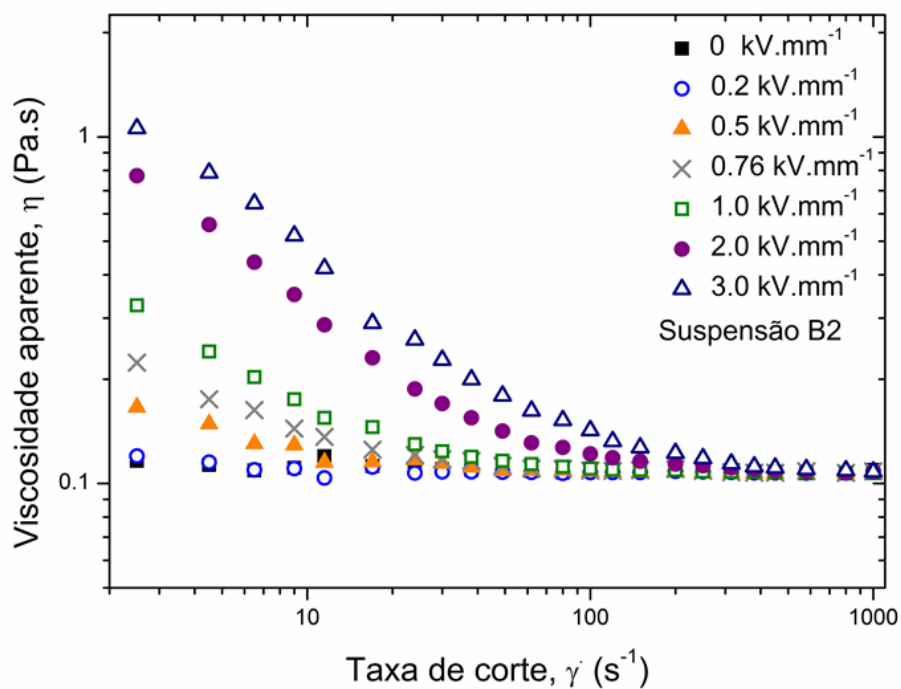


Figura 2.4: Viscosidade aparente em função da taxa de corte para diferentes campos eléctricos para a suspensão B2.

As curvas obtidas traduzem a definição do efeito ER, ou seja, a aplicação de um campo eléctrico externo origina um aumento significativo da viscosidade aparente, tornando-se cada vez mais pronunciado para campos eléctricos fortes.

Na ausência de um campo eléctrico externo observa-se um comportamento típico de um fluido newtoniano. Contudo a aplicação de um campo eléctrico externo orientado perpendicularmente ao campo de escoamento origina um aumento da viscosidade aparente das suspensões, e estas adquirem um comportamento reofluidificante. Este aumento de viscosidade deve-se à formação de estruturas colunares a taxas de corte baixas. Posteriormente, o aumento da taxa de corte origina uma competição entre a força do campo eléctrico e a força de escoamento, sendo que o campo eléctrico a taxas de corte baixas domina totalmente. À medida que a taxa de corte aumenta, o campo eléctrico perde a força necessária para orientar a fase dispersa na sua direcção, e como tal a viscosidade aparente começa a decrescer. Nesta situação as colunas anteriormente formadas começam a ser destruídas parcialmente. A taxas de corte muito altas, todas as curvas convergem para a mesma obtida na ausência de um campo eléctrico externo, ou seja, verifica-se uma destruição completa das estruturas colunares uma vez que a força do campo de escoamento é bastante superior à força do campo eléctrico.

A figura 2.5. demonstra o comportamento ER da suspensão A3, ilustrando, esquematicamente, a formação/destruição das colunas nas diferentes regiões.

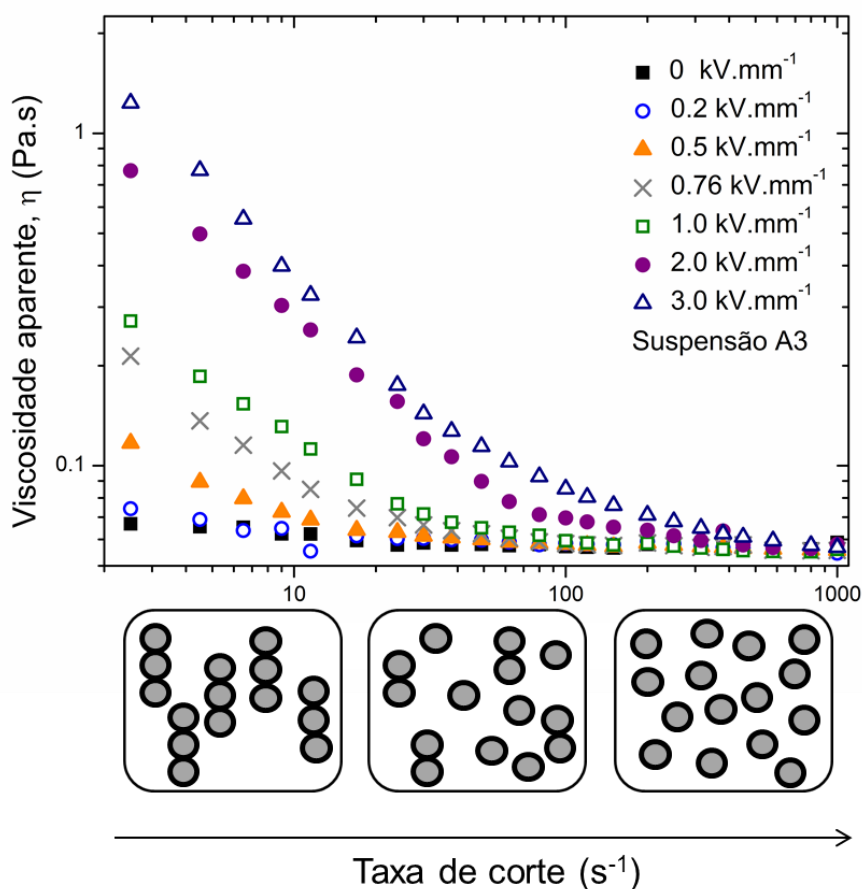


Figura 2.5: Viscosidade aparente em função da taxa de corte e um esquema da formação e destruição de colunas a diferentes taxas de corte para a suspensão A3.

O comportamento desta suspensão é o mesmo observado nas restantes suspensões, com a diferença de neste caso a viscosidade obtida tomar valores mais elevados.

Como mencionado anteriormente o cristal líquido 5CB por si só apresenta um efeito ER com um aumento de viscosidade de 3 a 5x. O polímero em causa (PVA) apresenta na sua estrutura molecular um grupo polar, sendo portanto polarizável, contudo um estudo realizado por Hirose *et al* [30] demonstrou que este polímero não apresenta o efeito ER. Assim pode afirmar-se que o aumento observado nas suspensões em estudo deve-se apenas ao 5CB e à sua orientação com o campo eléctrico.

A seguinte tabela demonstra, para todas as suspensões, a viscosidade obtida para o campo eléctrico mais elevado (3.0 kV/mm) e para a taxa de corte mais baixa (2.5 s⁻¹), ou seja, a situação para a qual a viscosidade da suspensão toma o seu valor máximo.

Tabela 2.2: Viscosidade máxima medida para as diferentes suspensões.

Suspensão	Viscosidade máxima (Pa.s)
A1	0.14
A2	0.64
A3	1.23
B1	0.37
B2	1.06
B3	1.97

Tal como esperado, a partir desta tabela é possível afirmar que a viscosidade máxima medida aumenta com a concentração da fase dispersa e com a viscosidade da fase contínua (óleo de silicone).

2.3.2 Influência do campo eléctrico e da viscosidade da fase contínua

Naturalmente num fluido electreológico, o campo eléctrico é o parâmetro mais influente. Assim é necessário estudar o efeito que este tem no crescimento da viscosidade aparente das suspensões.

A dependência da viscosidade com o campo eléctrico pode ser descrita por uma lei de potência (Eq.18 e Eq.19), em que $\eta/\eta_0 \propto E^\alpha$. A teoria sobre as forças de polarização assume que estas são proporcionais ao quadrado da força do campo eléctrico, assim α idealmente toma valores igual a dois [24]. No entanto este valor pode variar consoante a concentração da fase dispersa e também do tipo de partículas que a constituem.

$$\frac{\eta}{\eta_0} = A \cdot E^\alpha \quad (\text{Eq.18})$$

$$\log\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right) = \log(A) + \alpha \cdot \log(E) \quad (\text{Eq.19})$$

As seguintes figuras ilustram as curvas obtidas aplicando a Eq.19 e as respectivas regressões lineares para as suspensões com o óleo de silicone de 50cSt e de 100cSt, respectivamente.

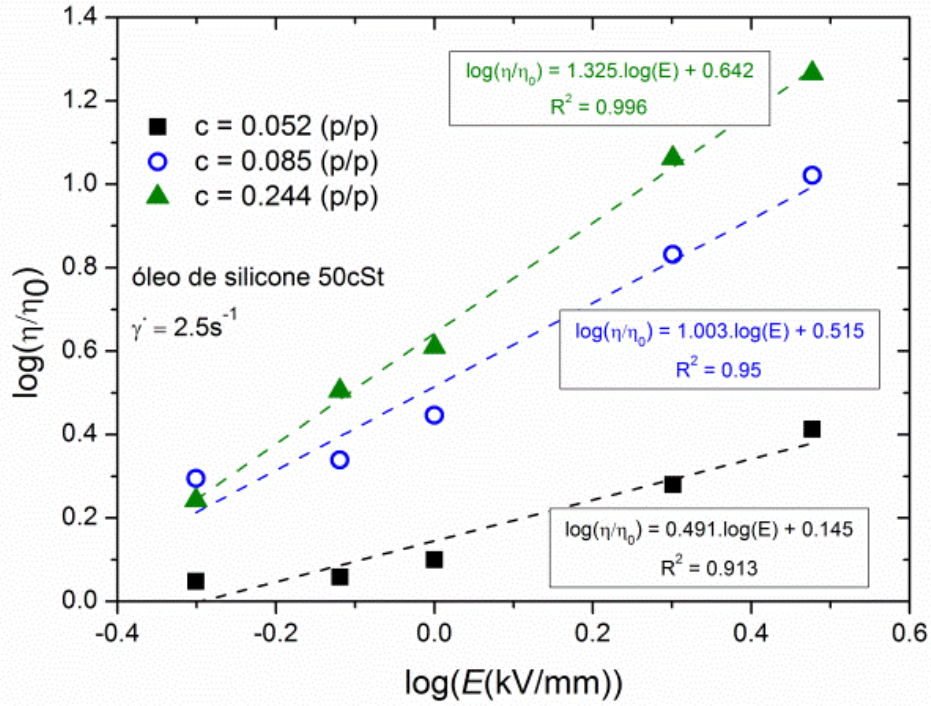


Figura 2.6: Aumento da viscosidade em função do campo eléctrico para as suspensões A1, A2 e A3 e as respectivas regressões lineares.

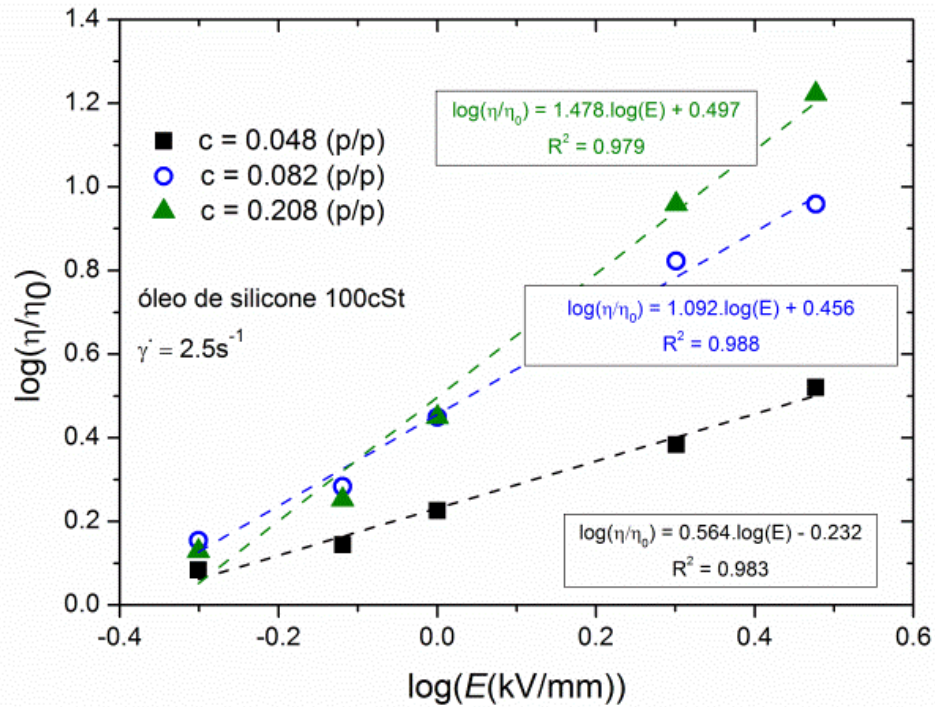


Figura 2.7: Aumento da viscosidade em função do campo eléctrico para as suspensões B1, B2 e B3 e as respectivas regressões lineares.

Os valores obtidos através das regressões lineares demonstram claramente que o aumento da viscosidade é influenciado pela concentração da fase dispersa. O parâmetro α varia entre 0.491 e 1.325 para as suspensões com o óleo de silicone de 50cSt, enquanto para o outro óleo este parâmetro varia entre 0.564 e 1.478. Fazendo uma breve comparação entre os valores obtidos para as suspensões é possível afirmar que a viscosidade do óleo de silicone não tem influência directa nos valores medidos, pois estes encontram-se bastante próximos para a mesma (ou idêntica) concentração.

O aumento da taxa de corte resulta numa redução de α , como se pode observar para uma taxa de corte de $11.5s^{-1}$ no caso das suspensões A2, A3, B2 e B3 (figura 2.8.). Através das regressões lineares efectuadas (tabela 2.3.) verifica-se que α é inferior ao calculado para uma taxa de corte de $2.5s^{-1}$. Esta diminuição deve-se à destruição parcial das estruturas colunares anteriormente formadas. Ou seja, será de esperar que para taxas de corte ainda mais elevadas o parâmetro α deverá ser o mesmo para todas as suspensões, pois nesta situação o campo eléctrico deixa de ter qualquer influência na viscosidade das mesmas.

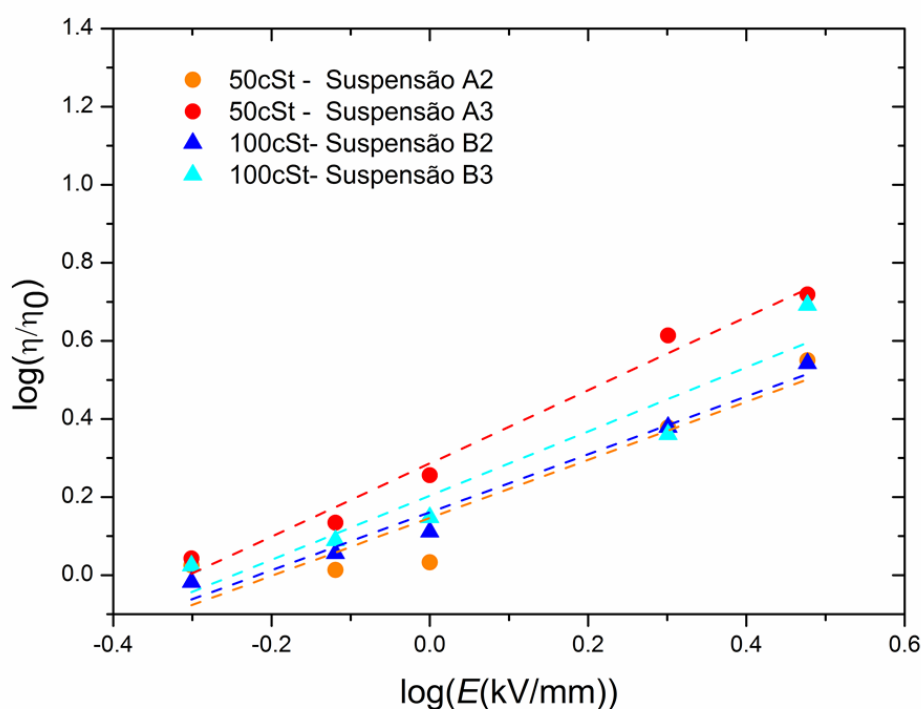


Figura 2.8: Aumento da viscosidade em função do campo eléctrico para uma taxa de corte de $11.5s^{-1}$ e as regressões lineares efectuadas.

Os parâmetros referentes às regressões lineares efectuadas na figura 2.8.. encontram-se na seguinte tabela:

Tabela 2.3: Regressões lineares efectuadas na figura 2.8.

Suspensão	α	R^2
A2	0.743	0.85
A3	0.937	0.976
B2	0.742	0.967
B3	0.822	0.885

Além de α tomar valores inferiores aos medidos anteriormente, observa-se também uma aproximação deste parâmetro entre as suspensões de diferentes concentrações, como o caso entre A2 e A3 ou B2 e B3. Mais uma vez é também possível verificar que as suspensões com a mesma concentração (ex. A2 e B2) possuem um α muito idêntico.

Os valores obtidos para α são similares aos obtidos por outros autores. Por exemplo, Jan Trlica *et al* [24] estudaram a influência do campo eléctrico em suspensões de três isómeros de PPDA e obtiveram valores de α entre 0.35 e 1.7.

O crescimento da viscosidade na situação mais favorável, ou seja, para 3.0 kV/mm e para uma taxa de corte de 2.5s^{-1} encontra-se na tabela 2.4. para todas as suspensões.

Tabela 2.4: Aumento máximo de viscosidade obtido para as diferentes suspensões (para 2.5s^{-1} e 3kV/mm).

Suspensão	η_E/η_0
A1	2.59
A2	10.51
A3	18.45
B1	3.32
B2	9.11
B3	16.69

Para este sistema observa-se um aumento de 16x e 18x para a suspensão com a concentração mais elevada e com o óleo de silicone de 50cSt e 100cSt, respectivamente. Estes aumentos são bastante interessantes quando comparados com o cristal líquido apenas, que apresentou um aumento de 3 a 5 vezes, segundo Negita [16] e Patricio *et al* [15]. Ou seja, o encapsulamento deste provoca um efeito ER mais acentuado. Tal como referido anteriormente o PVA não apresenta o efeito ER, contudo a presença desta torna este efeito mais forte. Assim pode afirmar-se que se obteve um efeito sinérgico com a presença do PVA, e que a formação das estruturas colunares se deve apenas à orientação do director do cristal líquido na direcção do campo eléctrico.

Através das tabelas e figuras tornou-se possível verificar que a diferença na viscosidade do óleo de silicone não tem nenhuma contribuição no aumento da viscosidade aparente das suspensões. Este efeito fica evidente na figura 2.9.; Para um mesmo campo eléctrico e concentração observa-se que o aumento de viscosidade, definido por η_E/η_0 , é idêntico para as suspensões de óleos de silicone diferentes.

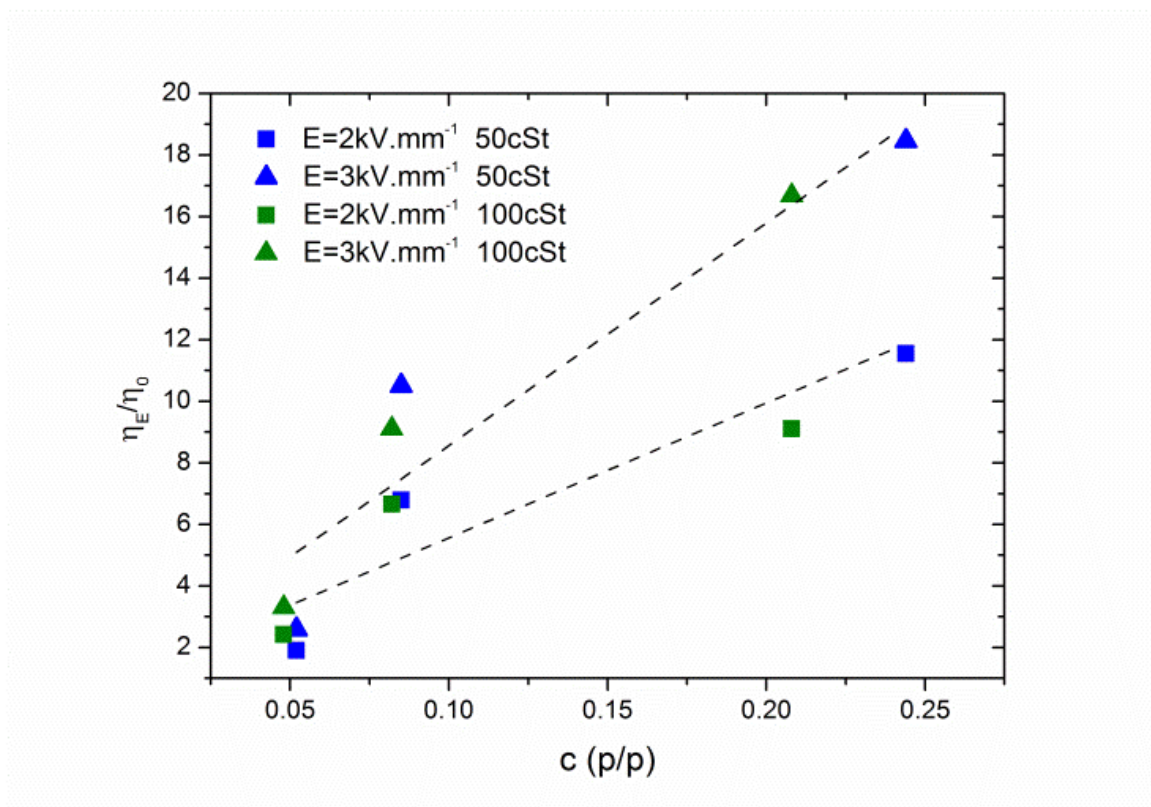


Figura 2.9: Aumento da viscosidade em função da concentração para os diferentes óleos de silicone.

Seria de esperar que as suspensões com o óleo de silicone de 50cSt demonstrassem o maior crescimento, pois para esse caso haveria uma maior facilidade em alinhar as partículas segundo o campo eléctrico. Nas suspensões utilizadas a reduzida diferença entre as viscosidades dos óleos utilizados, bem como o baixo valor de viscosidade de ambos os óleos, poderá ser a razão pela qual não foi possível verificar a sua influência.

2.4 Conclusões

Tal como esperado, observou-se um efeito ER positivo para as suspensões de 5CB/PVA em óleo de silicone, uma vez que a viscosidade aumenta com o campo eléctrico. Este aumento deve-se à orientação do director do cristal líquido segundo o campo eléctrico, pois o polímero (PVA) sozinho não apresenta o efeito ER, apesar de possuir um grupo polarizável na sua estrutura molecular. Na situação em que o efeito ER é mais favorável, ou seja, para a menor taxa de corte e o campo eléctrico aplicado de 3 kV/mm, observou-se um aumento da viscosidade de 16 a 18 vezes quando comparado com a viscosidade da suspensão na ausência do campo eléctrico. Este resultado é surpreendente, tendo em conta o aumento obtido para o 5CB, que foi de apenas 3 a 5 vezes. O aumento observado neste caso pode ser explicado com base no efeito sinérgico causado pela junção (neste caso encapsulamento) do 5CB com o PVA, que conduz à formação de cadeias de partículas que se formam paralelamente ao campo eléctrico, sendo que este mesmo efeito foi observado em outro polímero aquando da adição de PVA [30]. Ou seja, este sistema permite reduzir substancialmente a quantidade de cristal líquido, cujo custo é bastante elevado, e obter aumentos de viscosidade bastante superiores aos obtidos para o cristal líquido apenas.

Estudou-se igualmente o efeito do campo eléctrico no aumento da viscosidade. Verificou-se que este é, como esperado, tanto maior quanto mais concentrada for a suspensão. Os valores obtidos para α são idênticos aos obtidos por outros autores em sistemas diferentes,

contudo são diferentes do esperado na teoria, $\alpha = 2$. Este valor, no entanto, é previsto para o caso de um meio contínuo monofásico, constituído por moléculas polarizáveis, em repouso, enquanto no presente caso se têm suspensões em escoamento. Para estas, quer a concentração e a forma das partículas que compõem a fase dispersa, quer a taxa de corte escolhida para a análise deste parâmetro, podem influenciar o valor do expoente.

Um dos objectivos era também a análise da influência da viscosidade da fase contínua (óleo de silicone). Os resultados obtidos, tal como a análise do parâmetro α , permitem concluir que esta não tem qualquer influência no comportamento da suspensão. As suspensões com o óleo de silicone de 100cSt apresentam sempre uma viscosidade máxima mais elevada devido à própria viscosidade do óleo de silicone, contudo o incremento da viscosidade observado é similar para as suspensões de iguais concentrações. Tal poderá estar relacionado com a baixa viscosidade e reduzida diferença de viscosidade entre os óleos de silicone utilizados.

3 Caracterização de suspensões de PANI/VO₂⁴

3.1 Introdução

Este capítulo aborda a caracterização microscópica e ER de suspensões de PANI/VO₂ em óleo de silicone de 50cSt. Através da microscopia óptica (MO) pretende-se observar a formação de estruturas colunares sob a aplicação de um campo eléctrico externo. Nas medidas de ER será analisada a influência da morfologia da fase dispersa, nomeadamente esferas e bastonetes, pois estas podem formar estruturas colunares que respondem de forma diferente quando sujeitas às duas forças responsáveis pelo efeito ER.

Assim, serão apresentadas imagens de MO obtidas na ausência e na presença de um campo eléctrico externo. Em termos de medidas ER serão apresentadas as curvas obtidas em modo dinâmico, bem como as de viscosidade em função da taxa de corte. Será ainda realizada uma análise à influência do campo eléctrico no crescimento da viscosidade e também o efeito do mesmo na tensão de cedência das suspensões.

Daqui adiante a suspensão com esferas passará a ser designada de PV-E, e a suspensão com bastonetes de PV-B.

Estas nanoestruturas foram sintetizadas pela Dr^a Sumita Goswami [31].

3.2 Procedimento Experimental

3.2.1 Microscópio Óptico

A microscopia óptica permite observar os fenómenos responsáveis pelo efeito ER, ou seja, a formação das estruturas colunares que originam o aumento da viscosidade.

Para a realização destas medidas utilizou-se um MO e um gerador de alta tensão. A preparação das amostras para a análise microscópica envolve diversas etapas (figura 3.1.):

- a) Parte-se de duas lamelas (iguais), cada uma com duas camadas diferente, uma isolante (vidro) e outra condutora (ITO)
- b) Todo o procedimento é realizado sobre a camada de ITO.
- c) Sobre uma das lamelas (na camada de ITO) coloca-se fita adesiva, através da qual se pode determinar a espessura entre as lamelas (neste caso 70µm).
- d) Posteriormente coloca-se cola em pequenas quantidades, para que a lamela em falta fique bem colada.
- e) Coloca-se a lamela em falta com a camada de ITO virada para a outra camada de ITO e introduz-se a amostra (reduzida quantidade) por capilaridade.
- f) A amostra deverá ficar colocada entre as regiões delineadas pela fita adesiva colocada em c.
- g) Coloca-se um fio condutor (neste caso utilizou-se cobre) do lado da camada de ITO (em ambas as lamelas) e prende-se o mesmo com um crocodilo. Esta etapa serve para manter a amostra estável e plana durante a observação ao microscópio.
- h) Aplica-se lentamente tensão e observam-se possíveis variações na estrutura da suspensão através do microscópio. Aplicaram-se campos eléctricos até 2kV/mm.

⁴ Este capítulo foi adaptado de, Goswami S., Brehm T., Filonovich S., Cidade M.T. “Electrorheological Properties of Polyaniline-Vanadium Oxide Nanostructures Suspended in Silicone Oil”, *Smart Mater. Struct.*, (submetido)

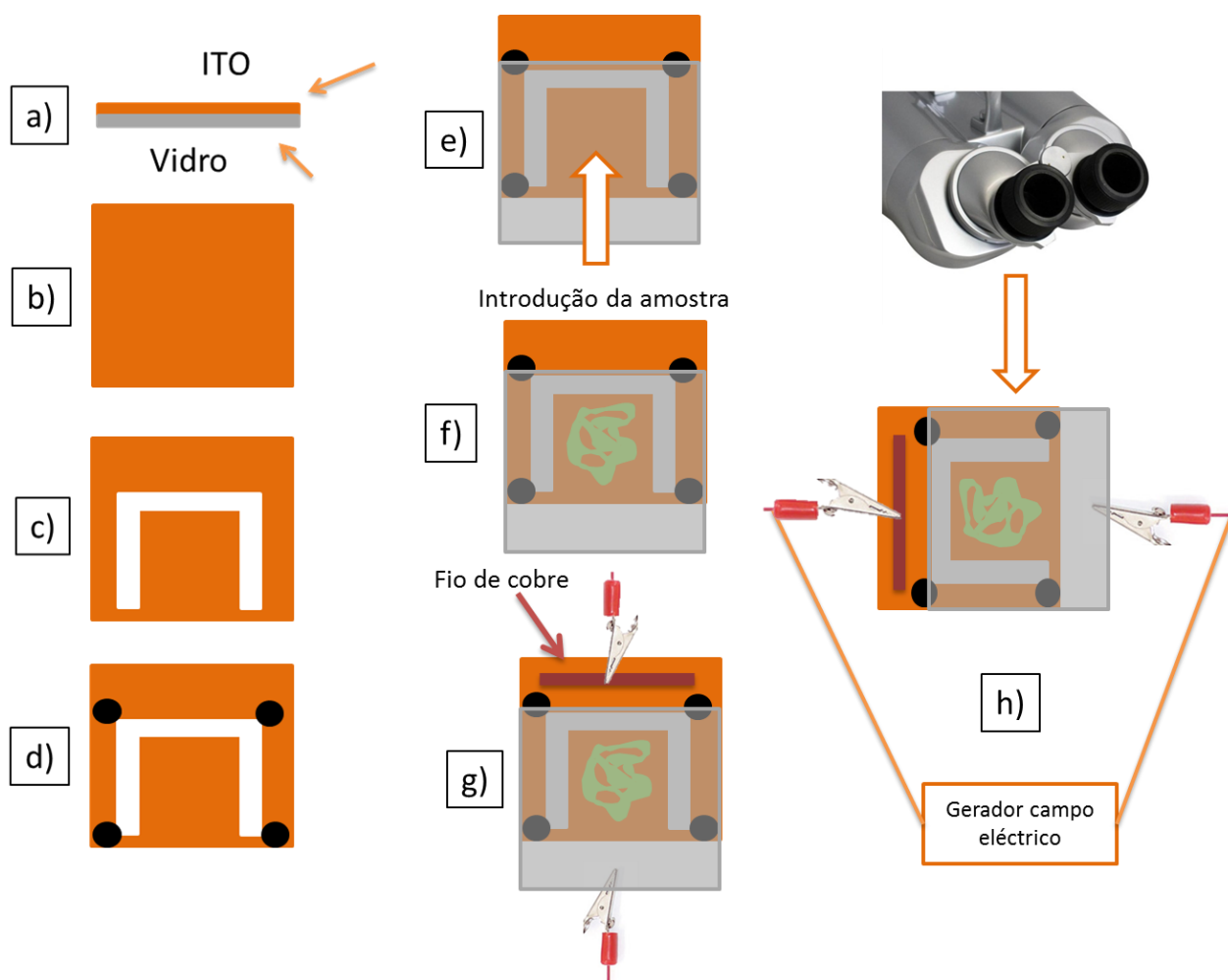


Figura 3.1: Preparação das amostras para posterior observação através do microscópio óptico.

Pretende-se com este estudo obter uma imagem microscópica semelhante à demonstrada na figura 1.13..

3.2.2 Electrorreologia

Utilizaram-se suspensões de PANI/VO₂ de diferentes morfologias (esferas e bastonetes) para a realização das medidas reológicas, tendo-se utilizado uma concentração de 2(p/p) e óleo de silicone de 50cSt. O equipamento e geometria utilizados foram os mesmos referenciados em 2.2.

Neste caso efectuaram-se medidas em modo dinâmico e em modo viscosimétrico. Em modo dinâmico aplicou-se uma deformação de 4% (através da determinação do regime de viscoelasticidade linear), e variou-se a frequência entre 0.628 e 10 rad/s. Nestas medidas aplicaram-se campos eléctricos entre 0 e 1.0 kV/mm. Em modo viscosimétrico aplicou-se um *pré condition* nas mesmas condições referidas em 2.2., enquanto durante o ensaio se variou a taxa de corte entre 0.01 e 1000s⁻¹. Os campos eléctricos aplicados no caso de PV-E são os mesmos de 2.2. tendo-se adicionado ainda 1.5 kV/mm, enquanto no caso de PV-B apenas foi possível realizar medições até 1.5 kV/mm devido a limitações do equipamento de medição, nomeadamente o limite máximo de intensidade da corrente, e também da condutividade da amostra.

3.3 Discussão de Resultados

3.3.1 Microscópio Óptico

A figura 3.2. (a) ilustra a estrutura e a morfologia da amostra na ausência do campo eléctrico. Neste caso a amostra encontra-se aleatoriamente distribuída. Após a aplicação lenta de vários campos eléctricos, verificam-se ligeiras alterações estruturais, observáveis na figura 3.2. (b). Neste caso não é possível observar as estruturas colunares, contudo a fase dispersa começa a agregar lentamente.

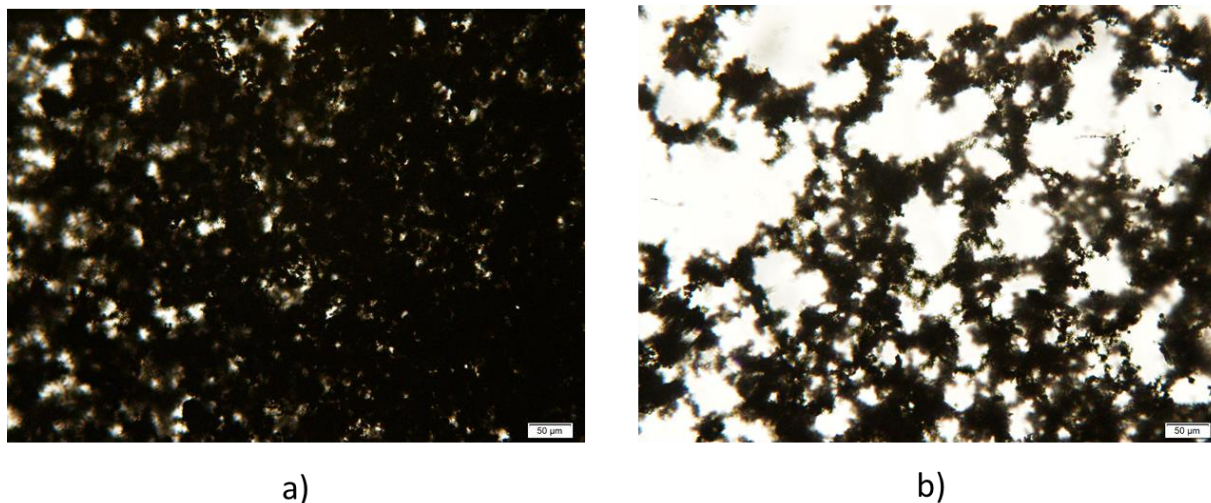


Figura 3.2: Imagem de MO para a suspensão PANI/VO₂ na a) ausência de um campo eléctrico e b) presença de campos eléctricos baixos.

Para campos eléctricos mais elevados torna-se possível observar a formação de estruturas colunares, tal como demonstra a figura 3.3.

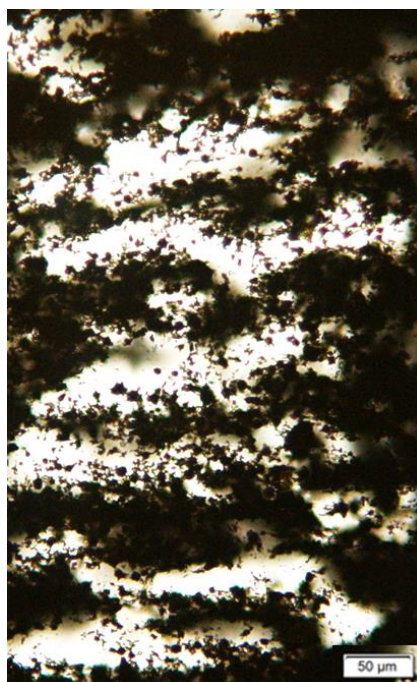


Figura 3.3: Imagem de MO para 1kV/mm.

Pretendeu-se observar igualmente a reversibilidade do efeito, tendo para tal retirado o campo eléctrico após a formação das estruturas colunares. No entanto a figura 3.4. demonstra que a estrutura não retorna ao seu estado inicial. Tal poderá dever-se à ausência de óleo de silicone naquela zona da imagem, uma vez que após a aplicação de campos eléctricos elevados foi possível observar a formação de “bolhas” (óleo de silicone) e posterior escorregamento das mesmas para fora do plano da imagem. Assim, a fase dispersa não possui nenhum meio contínuo onde se possa movimentar, permanecendo desta forma na mesma posição. A figura 3.4. é a mesma amostra analisada anteriormente, no entanto a região observada é diferente. Nesta mesma figura é possível observar algumas colunas formadas.

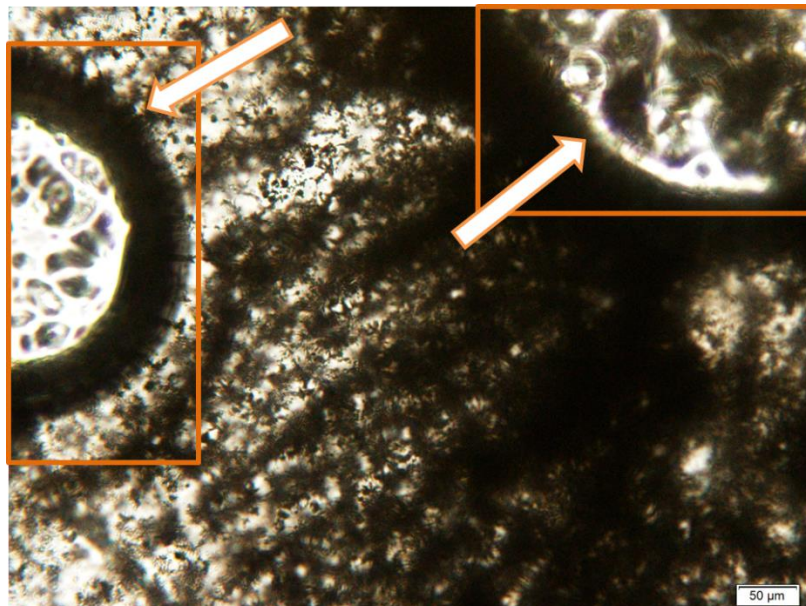


Figura 3.4: Separação do óleo de silicone após a aplicação de campos eléctricos elevados.

3.3.2 Electrorheologia

3.3.2.1 Modo oscilatório

Nas medidas em regime oscilatório realizou-se inicialmente um teste de varrimento de deformação, de forma a determinar o regime de viscoelasticidade linear. Este baseia-se na aplicação de apenas uma frequência (neste caso, e o mais comum, 0.628 rad/s) para uma gama de deformação, neste caso de 0.1% até 20%. A figura 3.5. ilustra exemplo de um gráfico deste tipo, tendo-se optado por escolher uma deformação de 4%.

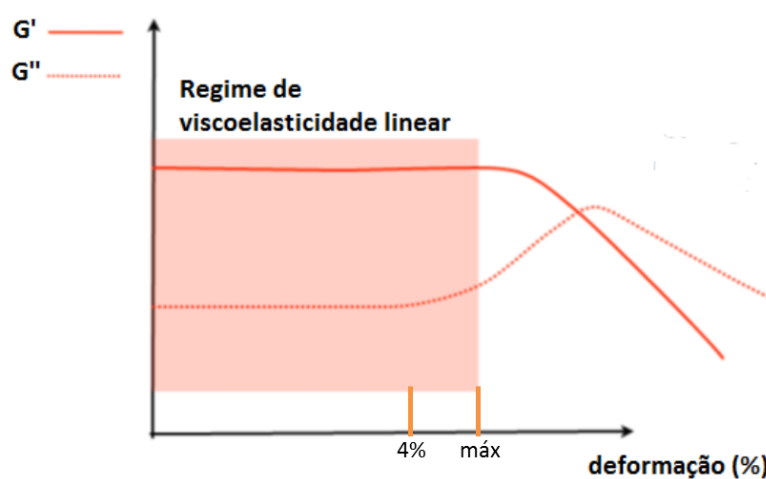


Figura 3.5: Exemplo de determinação do regime de viscoelasticidade linear (adaptado de [5]).

De seguida (figura 3.6. e figura 3.7.) demonstram-se os resultados obtidos em modo oscilatório para ambas as amostras dispersas em óleo de silicone de 50cSt.

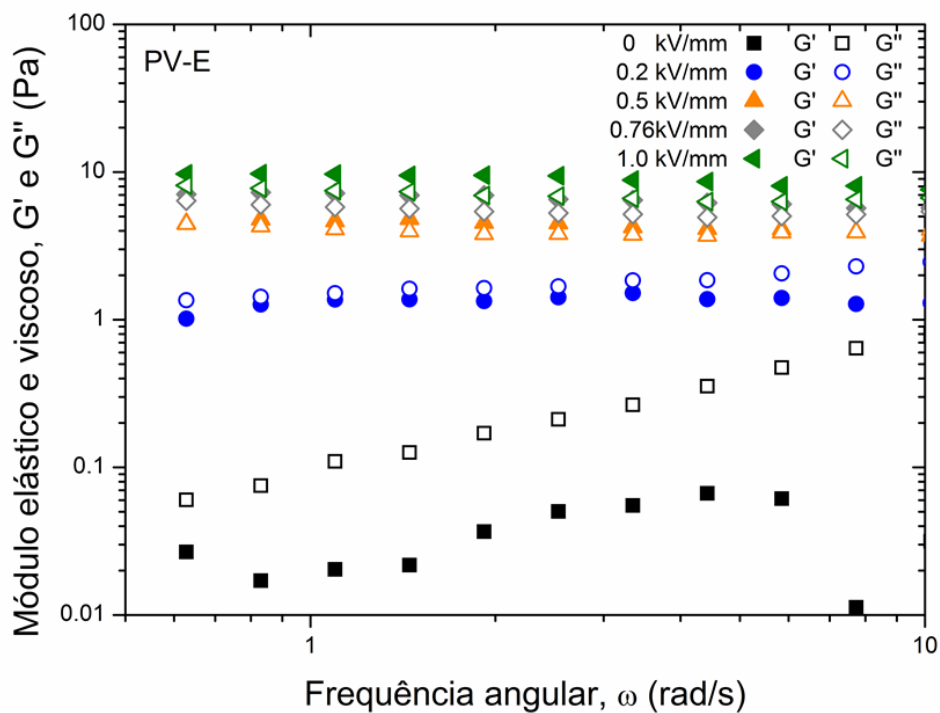


Figura 3.6: Módulo elástico e viscoso em função da frequência angular para a suspensão PV-E.

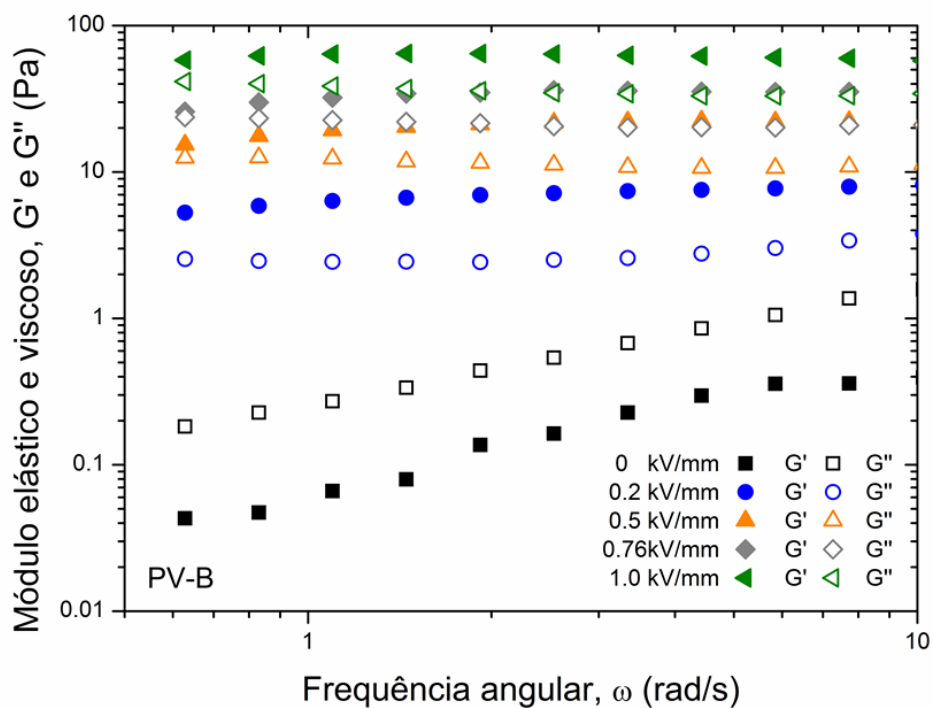


Figura 3.7: Módulo elástico e viscoso em função da frequência angular para a suspensão PV-B.

É possível observar para ambas as suspensões que na ausência do campo eléctrico, estas têm um comportamento do tipo líquido, pois G'' é claramente superior a G' . Quando as suspensões são sujeitas a campos eléctricos externos, verifica-se uma aproximação entre os módulos significando que a suspensão começa a adquirir um comportamento predominante do tipo sólido. A amostra PV-E durante a aplicação de campos eléctricos baixos, mais concretamente 0.2 kV/mm, possui ainda um comportamento do tipo líquido, ao passo que a amostra PV-B para campos eléctricos baixos já demonstra um comportamento tipo sólido. No entanto para ambas as amostras o aumento da força do campo eléctrico demonstra que G' é sempre superior a G'' , demonstrando desta forma um comportamento do tipo sólido. Este tipo de comportamento também pode ser verificado através do declive das curvas, pois aquando da aplicação do campo eléctrico os módulos tornam-se independentes da frequência aplicada. É também de realçar o facto de a amostra PV-B possuir módulos quase 10x superiores aos obtidos para PV-E.

Através das figuras 3.6. e 3.7. não é possível determinar o cruzamento dos módulos. Assim torna-se impossível calcular τ , no entanto, seria de esperar que o aumento do campo eléctrico deslocasse o cruzamento dos módulos para frequências angulares mais baixas.

Uma forma alternativa para determinar o comportamento predominante da amostra é mediante a ilustração de um gráfico da $\tan(\delta)$ em função da frequência angular (ω). Esta encontra-se ilustrada na figura 3.8. para as duas suspensões.

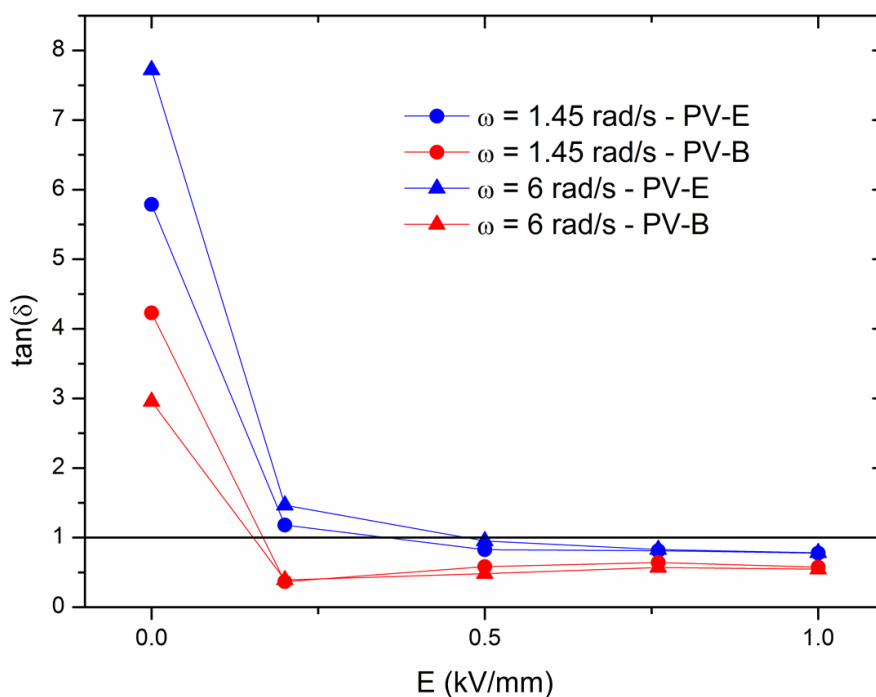


Figura 3.8: Tangente de perdas em função do campo eléctrico aplicado para as diferentes suspensões.

Através da figura obtida é possível observar que na ausência do campo eléctrico a curva encontra-se acima de $\tan(\delta) = 1$, tal como esperado, pois ambas apresentam um comportamento predominante do tipo líquido. No caso da presença do campo eléctrico esta curva cai para valores de $\tan(\delta) < 1$, devido à transição do comportamento líquido-sólido.

3.3.2.2 Modo viscosimétrico

As figuras 3.9. e 3.10 ilustram o comportamento reológico de suspensões de PV-E e PV-B em óleo de silicone de 50cSt, na ausência e na presença de campos eléctricos de diversas intensidades.

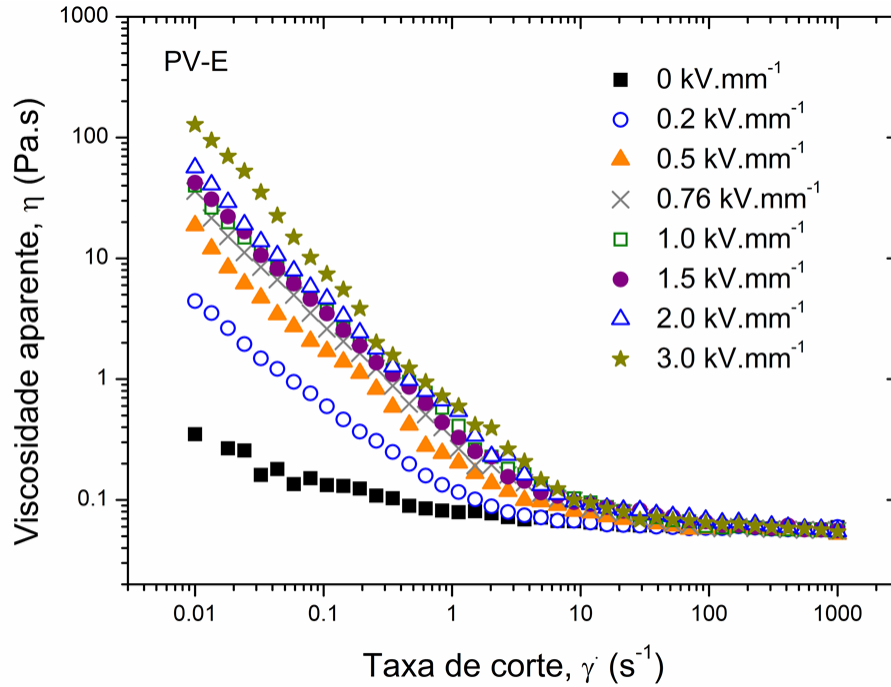


Figura 3.9: Viscosidade aparente em função da taxa de corte para diferentes campos eléctricos para a suspensão PV-E.

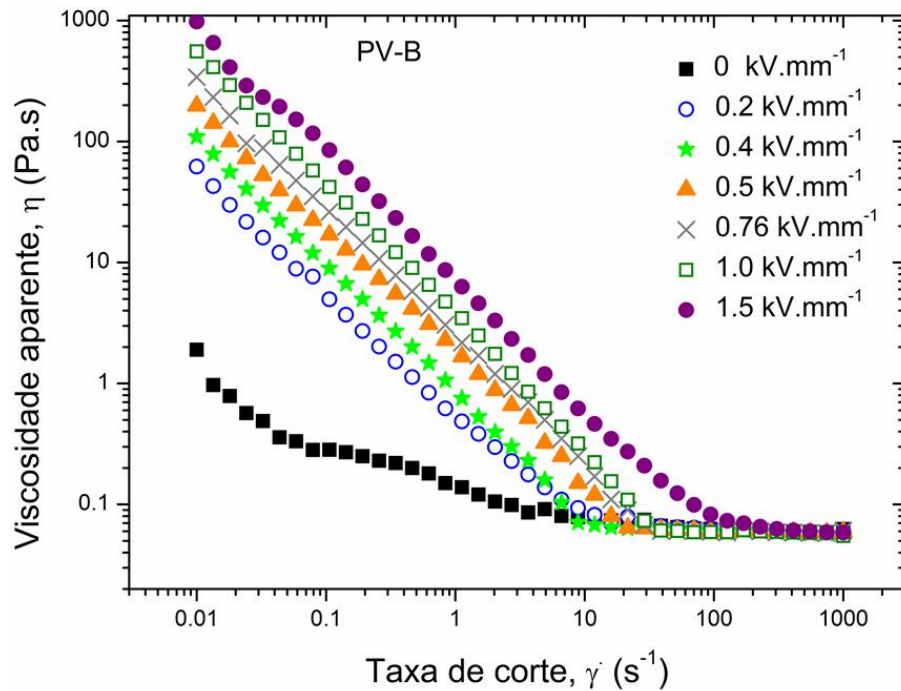


Figura 3.10: Viscosidade aparente em função da taxa de corte para diferentes campos eléctricos para a suspensão PV-B.

Tal como esperado, ambas as amostras apresentam um efeito ER positivo. Na ausência do campo eléctrico observa-se um comportamento não newtoniano (reofluidificantes), que se torna mais pronunciado na presença de um campo eléctrico externo. Em ambos os casos o aumento da viscosidade deve-se à formação de estruturas colunares. No caso de PV-E as colunas são formadas por esferas, enquanto no caso de PV-B estas são constituídas pelo alinhamento dos bastonetes segundo o campo eléctrico. Ambos os casos encontram-se ilustrados na seguinte figura:

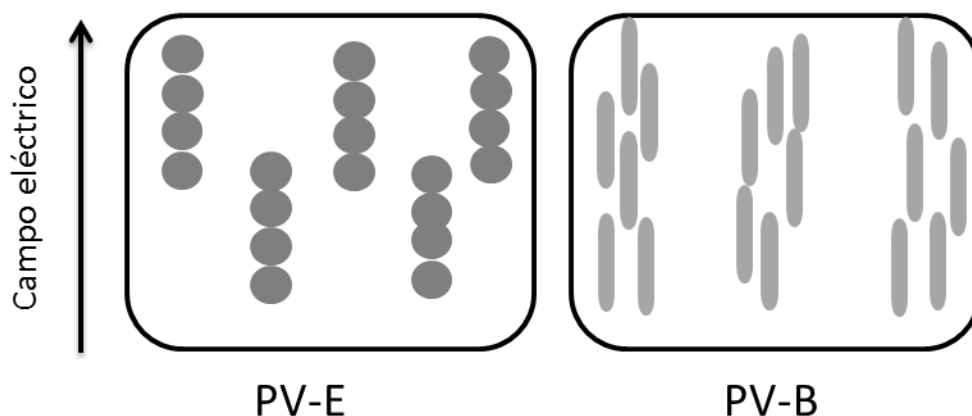


Figura 3.11: Formação de estruturas colunares sob a presença de um campo eléctrico externo.

A formação das colunas deve-se ao facto de a aplicação do campo eléctrico externo criar dipolos induzidos nas partículas que constituem a fase dispersa. Estas atraem-se segundo a direcção do campo eléctrico e repelem na direcção do campo de escoamento, originando desta forma as tais estruturas colunares acima representadas. Similarmente ao que sucede para 5CB/PVA, o aumento da taxa de corte gera uma competição entre a força do campo eléctrico e a força do campo de escoamento, na qual o campo eléctrico vai perdendo gradualmente o domínio. Tal resulta na destruição parcial das estruturas formadas e na consequente redução da viscosidade aparente (região reofluidificantes). Para taxas de corte muito elevadas o campo eléctrico deixa de ter efeito, e a viscosidade aparente da suspensão decresce até à mesma obtida na ausência do campo eléctrico. Neste último caso as colunas formadas encontram-se totalmente destruídas, tal como ilustrado pela seguinte figura:

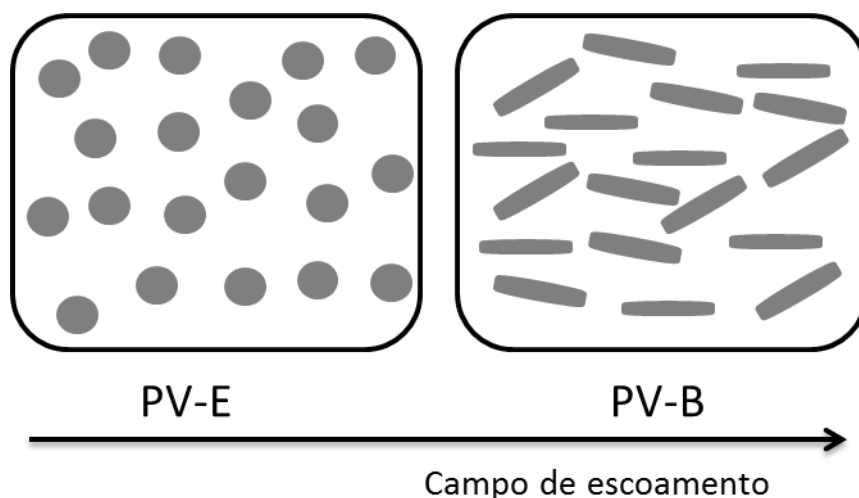


Figura 3.12: Destruição das colunas na presença de taxas de corte muito elevadas.

A figura 3.13. ilustra a comparação entre ambas as suspensões na ausência e na presença de alguns campos eléctricos.

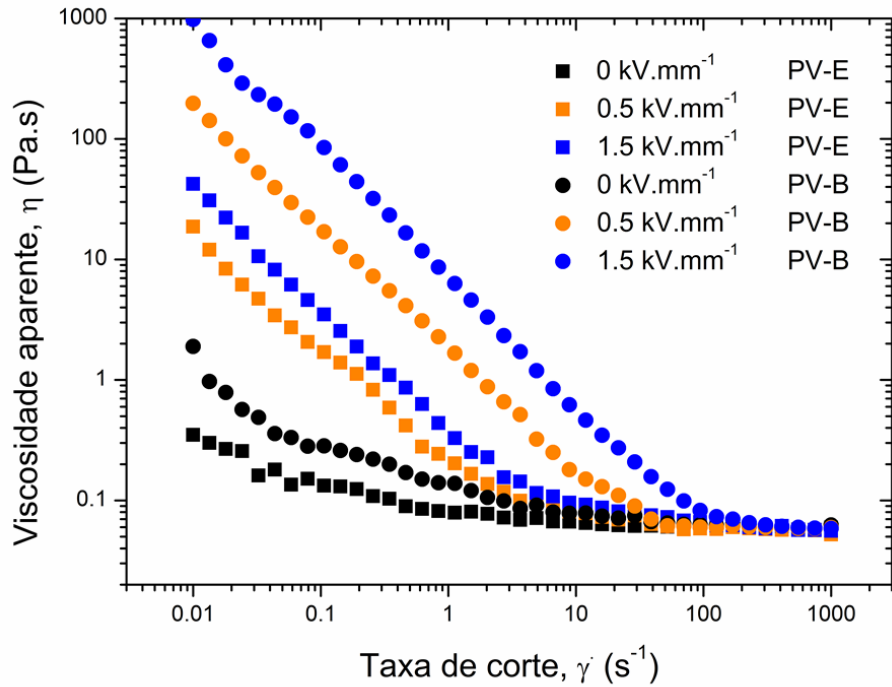


Figura 3.13: Comparação entre PV-E e PV-B para diferentes campos eléctricos.

Através desta figura é possível observar que na ausência do campo eléctrico ambas as suspensões possuem um comportamento semelhante, verificando-se uma viscosidade ligeiramente maior para PV-B. Contudo a aplicação do campo eléctrico origina efeitos ER um pouco diferentes em termos de intensidade. Para o mesmo campo eléctrico o aumento de viscosidade no caso de PV-B é bastante superior. Para 1.5kV/mm a viscosidade aparente de PV-E é bastante inferior à viscosidade aparente de PV-B para apenas 0.5kV/mm.

A seguinte tabela demonstra a viscosidade máxima obtida para cada uma das amostras a diferentes campos eléctricos e o aumento desta quando comparada com a viscosidade a 0kV/mm (η/η_0).

Tabela 3.1: Viscosidade medida para PV-E e PV-B a diferentes campos eléctricos e os respectivos aumentos. Valores obtidos para uma taxa de corte de 0.01s⁻¹.

Campo eléctrico (kV/mm)	η (Pa.s)		η/η_0	
	PV-E	PV-B	PV-E	PV-B
0	0.349($\equiv\eta_0$)	1.899($\equiv\eta_0$)	1	1
0.2	4.436	62.15	12.711	32.728
0.4		109.2		57.504
0.5	18.72	197.5	53.638	104.002
0.76	36.12	340.5	103.496	179.305
1.0	40.16	556.7	115.072	293.154
1.5	42.29	980.4	121.175	516.272
2.0	56.43		161.691	
3.0	127.8		366.189	

Identicamente ao observado na figura 3.13., a tabela também demonstra o aumento significativo da viscosidade para PV-B. Neste caso trata-se de um aumento superior a 500x, 5x superior à obtida para PV-E a um campo eléctrico de 1.5kV/mm. No caso de PV-E nem mesmo a aplicação de um campo eléctrico muito forte como 3kV/mm origina um aumento tão significativo.

Para as diferenças observadas contribui como é óbvio a morfologia da fase dispersa, sendo esta a única propriedade que distingue ambas as amostras. Tal poderá dever-se ao facto de os bastonetes possuírem dipolos maiores e interacções entre partículas superiores às esferas (para um mesmo campo eléctrico). No caso de PV-B a aplicação do campo eléctrico origina uma rede de dendrites (constituídas pelos bastonetes), que são mais robustas que as estruturas colunares formadas pelas esferas no caso de PV-E [32]. Ou seja, estas estruturas em forma de dendrites e as fortes interacções entre partículas são responsáveis pelas diferenças observadas no efeito ER entre PV-B e PV-E.

3.3.2.3 Efeito do campo eléctrico

Como demonstrado para o sistema 5CB/PVA será realizado também um estudo para o efeito do campo eléctrico no aumento da viscosidade, através do parâmetro α . Nas figuras 3.14. e 3.15. observam-se o aumento da razão η/η_0 com o aumento do campo eléctrico para a amostra de morfologia esférica e de bastonetes, respectivamente. Encontram-se igualmente indicadas as regressões lineares efectuadas em ambos os casos a diferentes taxas de corte (0.01, 0.1 e 2.7 s⁻¹).

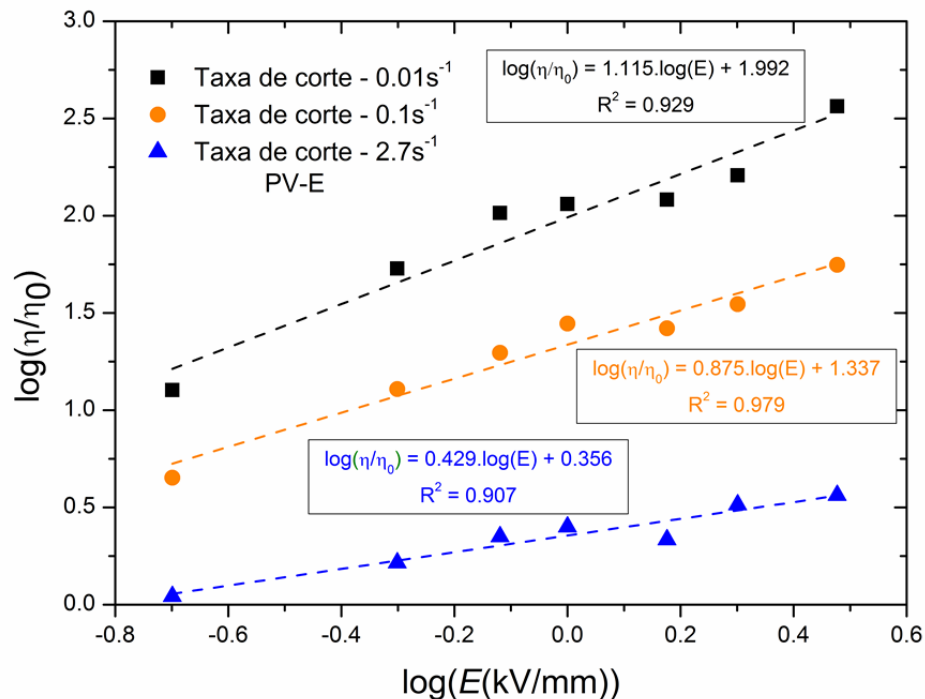


Figura 3.14: Aumento da viscosidade em função do campo eléctrico para a suspensão PV-E, para diferentes taxas de corte e respectivas regressões lineares.

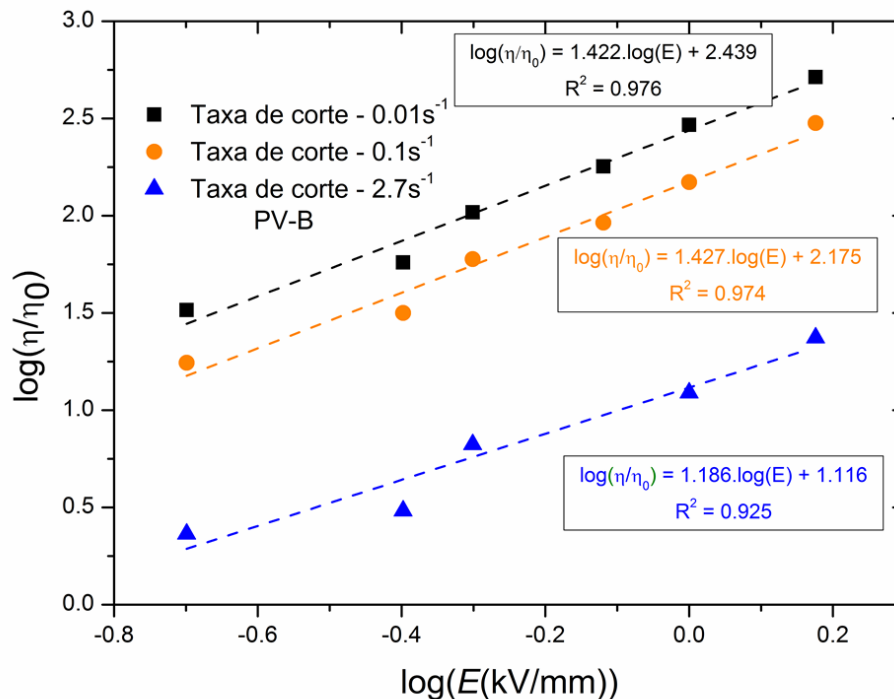


Figura 3.15: Aumento da viscosidade em função do campo eléctrico para a suspensão PV-B, para diferentes taxas de corte e respectivas regressões lineares.

Através das regressões lineares efectuadas verifica-se que o expoente α toma o valor de 1.115 para o caso de PV-E, sendo este inferior ao obtido para PV-B, cujo valor obtido é de 1.422 (para uma taxa de corte de 0.01s^{-1}). Tal como esperado a taxa de corte escolhida para a elaboração destes gráficos influencia o declive obtido. No caso de PV-E o parâmetro α decresce a taxas de corte mais altas, tendo-se obtido α igual a 0.875 e 0.429 para taxas de corte de 0.1 e 2.7s^{-1} , respectivamente. Para a situação de PV-B verifica-se que entre 0.01 e 0.1s^{-1} a viscosidade cresce da mesma forma com o aumento do campo eléctrico. Contudo para 2.7s^{-1} é possível observar um ligeiro decréscimo de α , no entanto trata-se de um valor próximo do obtido para PV-E a uma taxa de corte de 0.01s^{-1} .

Em ambos os casos os valores obtidos não se encontram de acordo com o esperado na teoria. Contudo para PV-B os valores obtidos são aceitáveis, uma vez que na literatura vários autores apresentam valores idênticos, enquanto no caso de PV-E o declive obtido encontra-se aquém do esperado. São vários os factores que intervêm neste parâmetro, que se encontram relacionados com as características da suspensão, tais como a concentração da fase dispersa, a morfologia da mesma, a viscosidade da fase contínua, a taxa de corte escolhida, a temperatura do ensaio, entre outros. Em ambos os casos, a diferença para $\alpha = 2$, poderá dever-se à baixa concentração utilizada ($2(p/p)$), contudo o aumento desta poderia vir a ser prejudicial para o equipamento devido à elevada condutividade, principalmente no caso de PV-B. Outra forma de obter um α igual a 2 é a realização de medidas a taxas de corte ainda mais baixas.

3.3.2.4 Tensão de cedência

Vários autores efectuam um estudo similar para a tensão de cedência, nomeadamente a forma como esta é influenciada pelo aumento do campo eléctrico, sendo a única diferença a utilização da tensão de cedência em detrimento do aumento da viscosidade.

A figura 3.16 demonstra a tensão de cedência em função do campo eléctrico aplicado para ambas as suspensões (PV-E e PV-B em óleo de silicone).

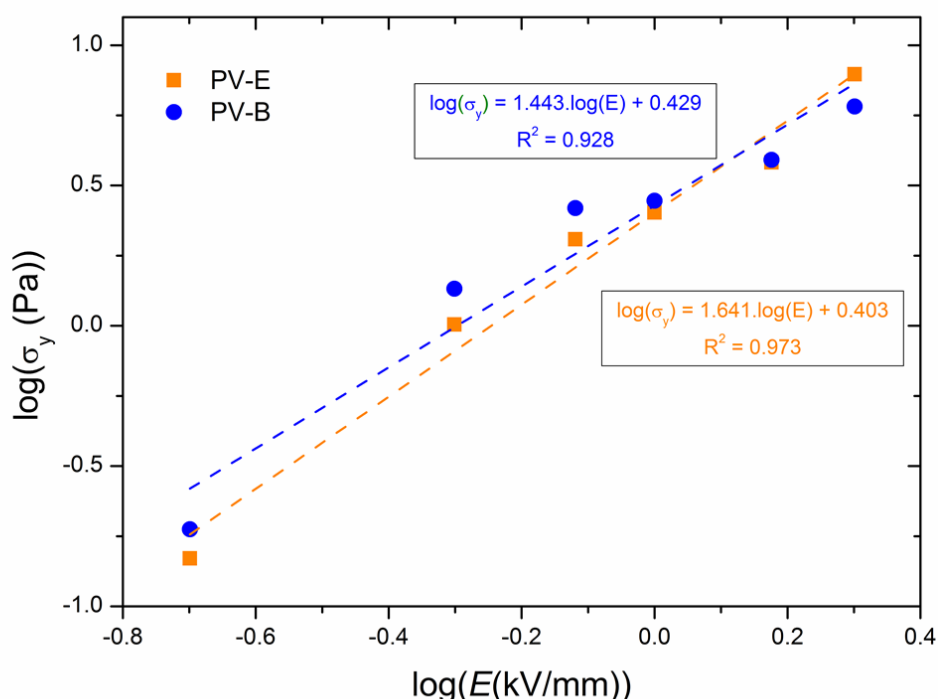


Figura 3.16: Aumento da tensão de cedência em função do campo eléctrico para ambas as suspensões.

A partir deste gráfico observa-se que a tensão de cedência aumenta com a força do campo eléctrico. Este aumento deve-se às interações dipolo-dipolo entre as partículas presentes na suspensão, que se tornam mais forte para campos eléctricos mais elevados. A relação entre a tensão de cedência e o campo eléctrico encontra-se expressa pela Eq.16. Aplicando esta equação nas curvas obtidas, obtiveram-se as regressões lineares ilustradas na figura 3.16. De acordo com o modelo de polarização, seria igualmente de esperar para o caso da tensão de cedência um declive igual a 2. Neste caso obteve-se 1.641 para PV-E e 1.443 para PV-B, sendo estes declives aceitáveis tendo em conta os obtidos por outros autores. Choi *et al* [20] realizaram o mesmo estudo para diferentes suspensões com polímeros semicondutores em óleo de silicone de 30cSt. No caso de suspensões de PPP, PNQR e MPANI obtiveram α entre 1.5 e 2. Para o caso de PANI obtiveram α igual a 1.5, ou seja, idêntico ao obtido para as nanoestruturas em estudo. Contudo Yoon *et al* [33] obtiveram valores mais reduzidos, nomeadamente entre 1.7 e 1.1 para suspensões de nanocompósitos polipirrole/sílica/metilcelulose em óleo de silicone. Factores como a concentração ou a morfologia das partículas podem contribuir para o desvio destes valores relativamente ao ideal. A diferença observada entre PV-B e PV-E deve-se apenas à morfologia das partículas em causa.

3.4 Conclusões

O estudo do efeito ER através da técnica de MO foi realizada para observar a formação das estruturas colunares e a reversibilidade do efeito. Verificou-se uma possível formação de estruturas colunares. No entanto o facto de ocorrer uma separação entre a fase contínua e a

fase dispersa aquando da aplicação do campo eléctrico não permitiu observar a reversibilidade deste efeito.

No estudo reológico demonstrou-se que a morfologia da fase dispersa é um parâmetro com extrema relevância neste estudo. Quer em medidas oscilatórias, quer em medidas de estado estacionário, verificou-se o efeito ER positivo para ambas as suspensões. Para campos eléctricos baixos é possível observar a transição de um comportamento tipo líquido para um comportamento tipo sólido. O crescimento obtido para ambas as suspensões é bastante significativo, tornando-se ainda mais pronunciado para o caso dos bastonetes, sendo 5x superior ao das esferas (para 1.5kV/mm). Esta diferença deve-se principalmente à estrutura formada em ambos os casos na presença do campo eléctrico, pois as estruturas com os bastonetes são mais robustas e possuem interacções entre partículas mais fortes que no caso das esferas.

Realizou-se igualmente um estudo para avaliar o efeito do campo eléctrico no crescimento da viscosidade e na tensão de cedência da suspensão. Os valores obtidos para α encontram-se afastados de 2 (para ambas as amostras), o que se deve à baixa concentração utilizada e à morfologia das partículas. A diferença observada entre as amostras deve-se à morfologia das mesmas, pelas razões mencionadas anteriormente. Contudo concentrações mais elevadas não poderiam ser utilizadas, uma vez que o gerador de alta tensão possui um limite de intensidade máxima de corrente, impossibilitando desta forma a realização das medidas.

4 Conclusões e Perspectivas Futuras

Nesta dissertação realizou-se a caracterização reológica de dois sistemas diferentes (5CB encapsulado em PVA e nanoestruturas de PANI/VO₂) sob a influência de um campo eléctrico externo. No caso de PANI/VO₂, realizaram-se ainda análises microscópicas, por forma a avaliar a formação de estruturas colunares.

Ambos os sistemas demonstraram possuir um efeito ER positivo, uma vez que a viscosidade aparente aumentou com o campo eléctrico. A natureza do efeito ER e a ordem de grandeza do crescimento da viscosidade é diferente em ambas as situações. Na situação referente ao 5CB encapsulado em PVA, o aumento da viscosidade deve-se à orientação do director do cristal líquido no interior do PVA. É esta orientação que origina as estruturas colunares, responsáveis pelo aumento da viscosidade de quase 20x. No caso das nanoestruturas PANI/VO₂ a presença de um campo eléctrico externo cria dipolos induzidos. Através dos dipolos induzidos formam-se as estruturas colunares, uma vez que as partículas se atraem segundo o campo eléctrico e repelem perpendicularmente a este. As estruturas colunares formadas são responsáveis pelo aumento brusco da viscosidade neste sistema, resultando num aumento de 100 a 500x.

Nas suspensões de 5CB/PVA em óleo de silicone estudou-se a influência do campo eléctrico no aumento da viscosidade, bem como o efeito da viscosidade da fase contínua. Relativamente ao estudo do efeito do campo eléctrico, traduzido pelo parâmetro α , é possível concluir que os valores obtidos para este são aceitáveis, uma vez que estes estão de acordo com os valores encontrados na literatura. Foi igualmente possível confirmar que o efeito do campo eléctrico se torna menos pronunciado para taxas de corte mais altas, devido à competição gerada entre essas duas forças. Verificou-se também que a concentração da fase dispersa na suspensão tem importância, pois o efeito do campo eléctrico é mais significativo para as suspensões mais concentradas. Pretendeu-se igualmente avaliar a influência da viscosidade da fase contínua, tendo-se para tal utilizado óleos de silicone de 50cSt e 100cSt. Contudo verificaram-se apenas alterações na viscosidade medida, ou seja, as suspensões com o óleo de silicone de 100cSt apresentaram sempre uma viscosidade mais elevada, tal como seria de esperar. No entanto, através do estudo realizado é possível concluir que a viscosidade do óleo de silicone não tem qualquer influência no aumento da viscosidade (η/η_0) das suspensões.

O aumento da viscosidade para o 5CB/PVA é bastante superior, quando comparado com o cristal líquido apenas. Ou seja, com a adição de PVA, que não apresenta efeito ER, é possível obter um efeito sinérgico. Assim torna-se possível reduzir substancialmente a quantidade de cristal líquido, tendo tal vantagens económicas, e mesmo assim obter aumentos de viscosidade superiores às obtidas com cristal líquido.

Como trabalho futuro seria interessante realizar a análise microscópica para estas suspensões, de forma a observar a orientação do cristal líquido. Este trabalho começou por ser realizado, contudo não foi possível observar nenhuma alteração na presença de campos eléctricos externos. Outra sugestão é alterar o modo da preparação das amostras (i.e. 5CB/PVA), como por exemplo através de microfluidica, para evitar a presença de agregados, uma vez que estes podem influenciar as medidas e complicam igualmente a preparação das suspensões. Uma outra proposta futura é a preparação de suspensões mais concentradas, pois estas poderão originar um crescimento ainda maior ao observado neste trabalho.

Para as suspensões de PANI/VO₂ em óleo de silicone efectuou-se uma análise microscópica de forma a avaliar a possível formação de estruturas colunares aquando da aplicação de um campo eléctrico externo. Conseguiu observar-se a formação de estruturas colunares para campos eléctricos elevados, mas a estrutura não retomou a sua estrutura inicial

quando este foi retirado. Esta irreversibilidade poderá dever-se à separação entre o óleo de silicone e a fase dispersa.

Para estas suspensões estudou-se a morfologia da fase dispersa, bem como o efeito do campo eléctrico no aumento da viscosidade e na tensão de cedência. As medidas em modo oscilatório revelam um comportamento do tipo líquido na ausência do campo eléctrico, que transita para um comportamento do tipo sólido na presença do mesmo, com excepção do caso de PV-E a 0.2kV/mm. É de realçar igualmente que os módulos são quase 10x superiores no caso de PV-B. Nas medidas viscosimétricas verificou-se que o crescimento é mais significativo no caso de PV-B. Observa-se neste caso concreto que a viscosidade medida para PV-B a 1.5kV/mm é quase 10x superior à viscosidade medida para PV-E a 3kV/mm. Assim, este estudo revela que a morfologia da fase dispersa é extremamente importante no efeito ER. Para estas diferenças contribui o facto de as interacções entre partículas no caso de PV-B serem mais fortes, e também devido a robustez das estruturas formadas aquando da aplicação do campo eléctrico.

A influência do campo eléctrico no aumento da viscosidade também foi estudada, tendo-se verificado que este é mais forte no caso de PV-B. O aumento da taxa de corte reduz a influência do campo eléctrico, devido à competição gerada entre o campo eléctrico e o campo de fluxo. No caso da tensão de cedência observou-se que esta aumenta praticamente da mesma forma para ambas as suspensões, sendo que o valor obtido para α é idêntico para ambas as suspensões. As variações observadas entre as amostras em ambos os estudos, devem-se à morfologia da fase dispersa. O desvio de α relativamente ao valor teórico ($\alpha = 2$), deve-se a diversos factores, principalmente à baixa concentração utilizada (2(p/p)) e à morfologia da fase dispersa ou também devido ao óleo de silicone utilizado.

No que diz respeito às medidas de microscopia óptica será necessário melhorar a preparação dos dispositivos, mais concretamente a forma como estes são posicionados no microscópio óptico. Tal deve-se ao facto de que durante as medidas é frequente o dispositivo encontrar-se instável e inclinado, dificultando desta forma a análise da amostra. Será também necessário determinar com maior precisão a espessura da amostra. Como trabalho futuro para este sistema propõe-se também a preparação de suspensões mais concentradas, pois desta forma poderá ser possível obter um efeito “ER gigante”, i.e. a amostra tornar-se sólida. Para tal ocorrer, será necessário recorrer a um gerador de alta tensão capaz de suportar correntes mais elevadas.

5 Bibliografia

- [1] A. G. Castro, A. C. Diogo, and J. A. Covas, *Reologia e Suas Aplicações Industriais*, Ciência e Técnica (Instituto Piaget), 2001.
- [2] M. T. Cidade, *Reologia de Polímeros*, Textos de Apoio à disciplina "Reologia de Polímeros", 2005.
- [3] H. A. Barnes, *A Handbook of Elementary Rheology*. Aberystwyth: University of Wales Institute for Non-Newtonian Fluids Mechanics, 2000.
- [4] R. M. GmbH, *Introduction to Rheology*, Ottendorf-Okrilla, Germany, pp. 0–48, RheoTec Messtechnik GmbH.
- [5] D. Vader and H. Wyss, "Introduction to Rheology." Weitzlab group meeting tutorial, PowerPoint presentation.
- [6] N. A. A. dos Santos, "Estudo da Reologia de Fluidos Análogos ao Sangue," Universidade do Porto - Faculdade de Engenharia, Relatório de "Bolsa de Integração à Investigação (BII) financiada pela Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT)", 2009.
- [7] R. Larsen, H. Wyss, and D. Weitz, "Oscillatory Rheology: Measuring the Viscoelastic Behaviour of Soft Materials" *G.I.T. Lab. J.*, vol. 3–4, pp. 68–70, GIT Verlag GmbH & Co, 2007.
- [8] J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*. New York: John Wiley & Sons, cop., 1980.
- [9] "Fluido Não Newtoniano." [Online]. Available: http://pt.wikipedia.org/wiki/Fluido_não_newtoniano [acedido em 12 de Março de 2014].
- [10] Y. D. Kim and M. S. Lee, "A Frequency-Dependent Surfactant Bridge Model for the Electrorheological Behaviors of Surfactant-Activated Suspensions", *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 21, no. 3, pp. 567–574, 2004.
- [11] J. H. Park and O. O. Park, "Electrorheology and magnetorheology", *Korea-Australia Rheol. J.*, vol. 13, no. 1, pp. 13–17, 2001.
- [12] M. T. Cidade, C. R. Leal, and P. Patrício, "An electro-rheological study of the nematic liquid crystal 4-n-heptyl-4'-cyanobiphenyl", *Liq. Cryst.*, vol. 37, no. 10, pp. 1305–1311, 2010.
- [13] M. Cidade, G. Pereira, A. Bubnov, V. Hamplova, M. Kaspar, and J. P. Casquilho, "Rheological characterisation of a liquid-crystalline diol and its dependence with an applied electric field", *Liq. Cryst.*, vol. iFirst, pp. 1–7, 2011.
- [14] Y. D. Liu and H. J. Choi, "Electrorheological fluids: smart soft matter and characteristics", *Soft Matter*, vol. 8, no. 48, pp. 11961–11978, 2012.

- [15] P. Patrício, C. R. Leal, L. F. V. Pinto, a. Boto, and M. T. Cidade, “Electro-rheology study of a series of liquid crystal cyanobiphenyls: experimental and theoretical treatment”, *Liq. Cryst.*, vol. 39, no. 1, pp. 25–37, Jan. 2012.
- [16] K. Negita, “Electrorheological effect in the nematic phase of 4-n-pentyl-4’-cyanobiphenyl”, *J. Chem. Phys.*, vol. 105, no. 17, pp. 7837–7841, 1996.
- [17] K. Negita, “Effect of Electric Field on the Rheology in the Smectic and the Nematic Phases of Octyl Cyanobiphenyl”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 300, no. 1, pp. 163–178, 1997.
- [18] K. Negita, “Electrorheological Effect in the Nematic and the Smectic A Phases of Low Molecular Weight Liquid Crystal”, *Int. J. Mod. Phys. B*, vol. 13, no. 14, pp. 2005–2010, 1999.
- [19] K. Negita, “Electrorheological effect in the nematic phase of MBBA”, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 246, no. 3, pp. 353–357, 1995.
- [20] H. J. Choi, M. S. Cho, and J. W. Kim, “Electrorheology and universal yield stress function of semiconducting polymer suspensions”, *Korea-Australia Rheol. J.*, vol. 13, no. 4, pp. 197–203, 2001.
- [21] M. S. Cho, H. J. Choi, and W.-S. Ahn, “Enhanced Electrorheology of Conducting Polyaniline Confined in MCM-41 Channels”, *Langmuir*, vol. 20, pp. 202–207, 2004.
- [22] S. Neves, C. R. Leal, and M. T. Cidade, “Experimental Results on Electrorheology of Liquid Crystalline Polymer Solutions,” in *Proceedings of the XVth Int. Cong. Rheol. The Society of Rheology - 80th Annual Meeting: Co, A., Leal, L.G., Colby, H., Giacomini, A.J.*, 2008, pp. 1429–1431.
- [23] K.-L. Tse and A. D. Shine, “Steady-State Electrorheology of Nematic Poly(n-hexyl isocyanate) Solutions”, *Macromolecules*, vol. 33, pp. 3134–3141, 2000.
- [24] J. Trlica, P. Sáha, O. Quadrát, and Jaroslav Stejskal, “Electrorheological activity of polyphenylenediamine suspensions in silicone oil”, *Physica A*, vol. 283, pp. 337–348, 2000.
- [25] K. Tsuda, Y. Takeda, H. Ogura, and Y. Otsubo, “Electrorheological behavior of whisker suspensions under oscillatory shear”, *Colloids Surfaces A*, vol. 299, pp. 262–267, 2007.
- [26] M. J. Espin, A. V. Delgado, and J. Z. Plocharski, “Effect of additives and measurement procedure on the electrorheology of hematite/silicone oil suspensions”, *Rheol. Acta*, vol. 45, pp. 865–876, 2006.
- [27] L. Marshall, C. F. Zukovski IV, and J. W. Goodmin, “Effects of electric fields on the rheology of non-aqueous concentrated suspensions”, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 85, pp. 2785–2795, 1989.
- [28] J. Stejskal and R. G. Gilbert, “Polyaniline. Preparation of a Conducting Polymer”, *Pure Appl. Chem.*, vol. 74, no. 5, pp. 857–867, 2002.

- [29] S. Goswami, U. N. Maiti, S. Maiti, M. K. Mitra, and K. K. Chattopadhyay, "Polyaniline/Vanadium oxide composites: An effective control in morphology by varying reactant concentrations", *Mater. Chem. Phys.*, vol. 138, no. 1, pp. 319–326, Feb. 2013.
- [30] Y. Hirose and Y. Otsubo, "Electrorheology of suspensions of poly(ethylene glycol)/poly(vinyl alcohol) blend particles", *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 317, no. 1–3, pp. 438–442, Mar. 2008.
- [31] S. Goswami, T. Brehm, S. Filonovich, and M. T. Cidade, "Electrorheological Properties of Polyaniline-Vanadium Oxide Nanostructures Suspended in Silicone Oil", *Smart Mater. Struct.*, 2014 (submitted).
- [32] J. Yin, X. Zhao, X. Xia, L. Xiang, and Y. Qiao, "Electrorheological fluids based on nanofibrous polyaniline", *Polymer*, vol. 49, no. 20, pp. 4413–4419, 2008.
- [33] D. J. Yoon and Y. D. Kim, "Synthesis and electrorheological behavior of sterically stabilized polypyrrole-silica-methylcellulose nanocomposite suspension", *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 303, pp. 573–578, 2006.